

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 2 月 2 8 日
Date of Application:

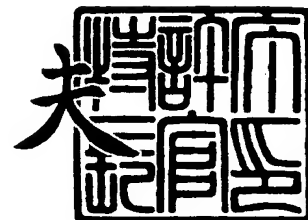
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 0 5 4 9 6 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J . P 2 0 0 2 - 0 5 4 9 6 4]

出 願 人 ダイキン工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-13262

【提出日】 平成14年 2月28日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08G 61/08

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 荒木 孝之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 石川 卓司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 高 明天

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-307823

【出願日】 平成13年10月 3日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規な含フッ素重合体およびそれを用いたレジスト組成物ならびに新規な含フッ素単量体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (M a) :

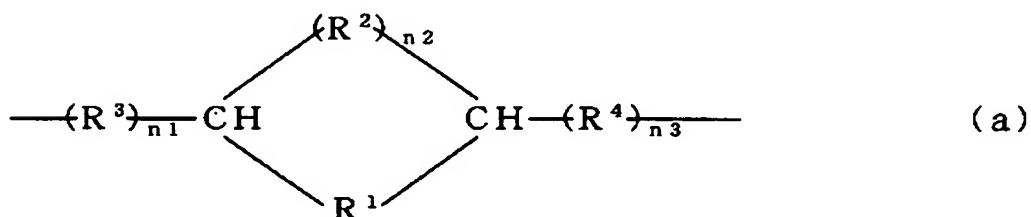
— (M 1) — (M 2 a) — (N) — (M a)

[式中、

構造単位 M 1 が、炭素数 2 または 3 のエチレン性単量体であって少なくとも 1 個のフッ素原子を有する単量体由来する構造単位、

構造単位 M 2 a が、式 (a) :

【化 1】



(式中、R¹は炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い環を形成する炭素数が1～8の二価の炭化水素基、炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い環を形成する炭素数と酸素数の合計が2～8のエーテル結合を有する二価の炭化水素基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の炭化水素基；R²は環を形成する炭素数が1～3のアルキレン基；R³およびR⁴は同じかまたは異なり、いずれも炭素数が1または2の二価のアルキレン基；n₁、n₂、n₃は同じかまたは異なり、いずれも0または1)で示される主鎖中に脂肪族単環構造を形成する少なくとも1種の構造単位、

構造単位 N は構造単位 M 1、M 2 a と共重合可能な単量体由来する構造単位]で表されるポリマー主鎖中に脂肪族単環構造を有する重合体であって、構造単位 M 1 を 1～99 モル%、構造単位 M 2 a を 1～99 モル%、構造単位 N を 0～98 モル% 含む数平均分子量が 500～1000000 の含フッ素重合体。

【請求項 2】 式 (M b) :

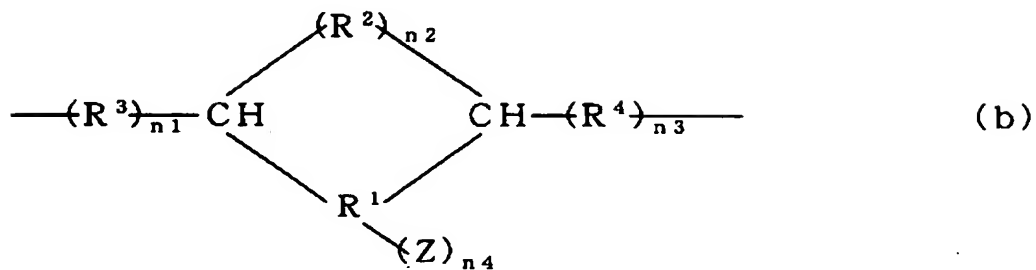


[式中、

構造単位M1、構造単位Nは前記式(Ma)と同じ、

構造単位M2bは式(b)：

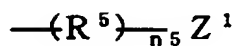
【化2】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ は前記式(a)と同じ；

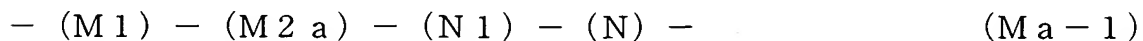
Zは同じかまたは異なり、いずれも

【化3】



(式中、 Z^1 はOH基、COOH基、カルボン酸誘導体、酸と反応してOH基、COOH基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基； R^5 は二価の有機基； $n5$ は0または1)； $n4$ は1～3の整数)で示される主鎖中に脂肪族単環構造を形成する少なくとも1種の構造単位]で表されるポリマー主鎖中に脂肪族単環構造を有する重合体であって、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2bを1～99モル%、構造単位Nを0～98モル%含む数平均分子量が500～1000000の含フッ素重合体。

【請求項3】 式(Ma-1)：

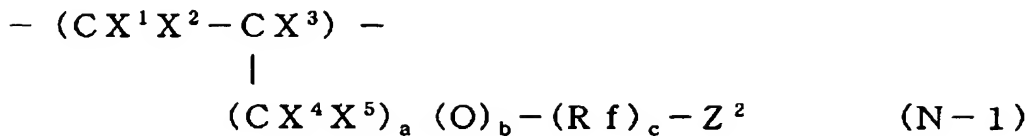


[式中、

M1、M2aは前記式(Ma)と同じ；

構造単位N1は式(N-1)：

【化 4】

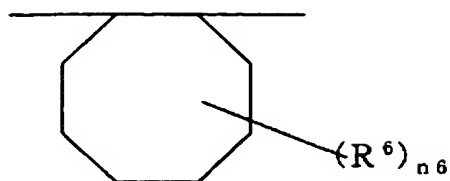


(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、いずれもHまたはF； X^3 はH、F、 CH_3 または CF_3 ； X^4 および X^5 は同じかまたは異なり、いずれもH、Fまたは CF_3 ；R fは炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1～3の整数；bおよびcは同じかまたは異なり、いずれも0または1； Z^2 はOH、 CH_2OH 、 $COOH$ 、カルボン酸誘導体、酸と反応してOH基、 $COOH$ 基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基から選ばれる少なくとも1種の官能基)で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位；構造単位Nは構造単位M1、M2 a、N1と共重合可能な単量体に由来する構造単位である]で表されるポリマー主鎖中に脂肪族単環構造を有する重合体であって、構造単位M1を1～98モル%、構造単位M2 aを1～98モル%、構造単位N1を1～98モル%、構造単位Nを0～97モル%含む請求項1記載の含フッ素重合体。

【請求項4】 式(a)の構造単位において、 R^1 が炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い炭素数6の二価の炭化水素基、炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い炭素数と酸素数の合計が6のエーテル結合を有する二価の炭化水素基よりなる群から選ばれるアルキレン基、 n_1 、 n_2 、 n_3 がいずれも0である請求項1または3記載の含フッ素重合体。

【請求項5】 構造単位M2 aが、式(a-1)：

【化5】



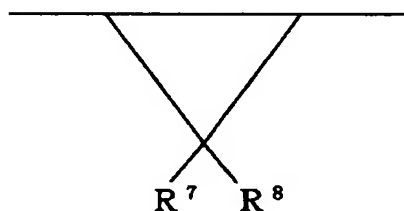
(a-1)

(式中、 R^6 は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のエーテル結合を含んでも良い含フッ素アルキル基から選ばれるもの、 n_6 は0または1～12の整数)で示される構造単位である請求項4記載の含フッ素重合体。

【請求項6】 式(a)の構造単位において、 R^1 が炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い炭素数1の二価のアルキレン基、 n_1 、 n_2 、 n_3 がいずれも0である請求項1または3記載の含フッ素重合体。

【請求項7】 構造単位M2 aが、式(a-2)：

【化6】

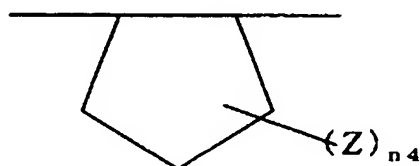


(a-2)

(式中、 R^7 、 R^8 は同じかまたは異なり、いずれも水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のエーテル結合を含んでも良い含フッ素アルキル基から選ばれるもの)で示される構造単位である請求項6記載の含フッ素重合体。

【請求項8】 構造単位M2 bが、式(b-1)：

【化7】



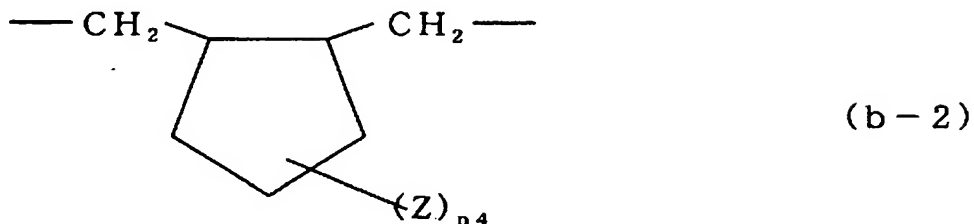
(b-1)

(式中、 Z 、 n_4 は式(b)と同じ)で示される構造単位である請求項2記載の

含フッ素重合体。

【請求項 9】 構造単位 M2 b が、式 (b-2) :

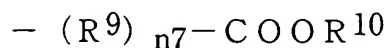
【化 8】



(式中、Z、n4 は式 (b) と同じ) で示される構造単位である請求項 2 記載の含フッ素重合体。

【請求項 10】 構造単位 M2 b を示す式 (b) において、Z 中の R⁵ が炭素数 1 ~ 30 の二価のアルキレン基、炭素数 1 ~ 30 のエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基である請求項 2、8 または 9 のいずれかに記載の含フッ素重合体。

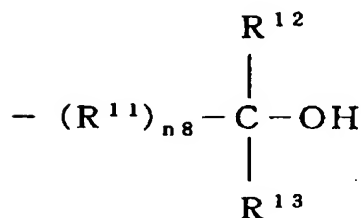
【請求項 11】 構造単位 M2 b を示す式 (b) において、Z が式：



(式中、R⁹ は炭素数 1 ~ 10 のエーテル結合を有していても良いアルキレン基、炭素数 1 ~ 10 のエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基、R¹⁰ は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、n7 は 0 または 1) である請求項 10 記載の含フッ素重合体。

【請求項 12】 構造単位 M2 b を示す式 (b) において、Z が式：

【化 9】

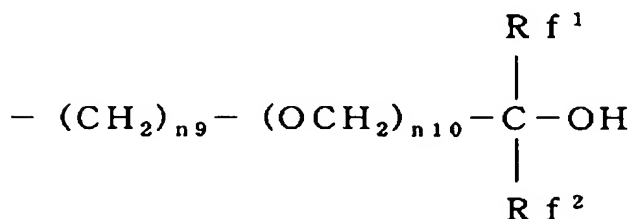


(式中、R¹¹ は炭素数 1 ~ 5 のエーテル結合を有していても良いアルキレン基、炭素数 1 ~ 5 のエーテル結合を有していてもよい含フッ素アルキレン基；R¹² は

水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基またはエーテル結合を有していてもよい炭素数 1～10 の含フッ素アルキル基； R^{13} は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基またはエーテル結合を有していてもよい炭素数 1～10 の含フッ素アルキル基； n_8 は 0 または 1）である請求項 10 記載の含フッ素重合体。

【請求項 13】 Z が式：

【化 10】



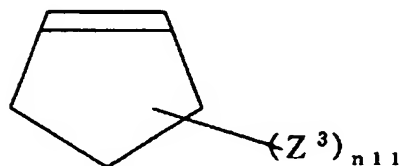
（式中、 R^{f1} はエーテル結合を有していてもよい炭素数 1～10 の含フッ素アルキル基； R^{f2} は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基またはエーテル結合を有していてもよい炭素数 1～10 の含フッ素アルキル基； n_9 は 0 または 1～5 の整数； n_{10} は 0 または 1）である請求項 12 記載の含フッ素重合体。

【請求項 14】 R^{f1} 、 R^{f2} が同じか異なり、いずれも炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基である請求項 13 記載の含フッ素重合体。

【請求項 15】 構造単位 M1 がテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンに由来する構造単位である請求項 1～14 のいずれかに記載の含フッ素重合体。

【請求項 16】 式（1）：

【化 11】

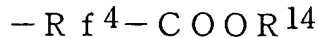


(1)

〔式中、 Z^3 は同じかまたは異なり、いずれも $-R^{f3}-Z^4$ (Z^4 は OH 基、COOH 基、カルボン酸誘導体、酸と反応して OH 基、COOH 基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基から選ばれる少なくとも 1 種の官

能基； Rf^3 は炭素数1～30のエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基)、 n_{11} は1～4の整数]で示される含フッ素不飽和環状化合物。

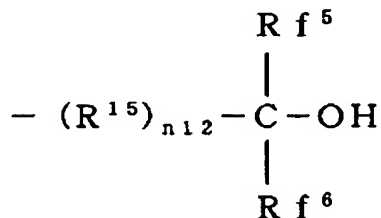
【請求項17】 式(1)において、 Z^3 が式：



(式中、 Rf^4 は炭素数1～10のエーテル結合を有していても良いパーフルオロアルキレン基； R^{14} は水素原子または炭素数1～10のアルキル基)である請求項16記載の含フッ素不飽和環状化合物。

【請求項18】 式(1)において、 Z^3 が式：

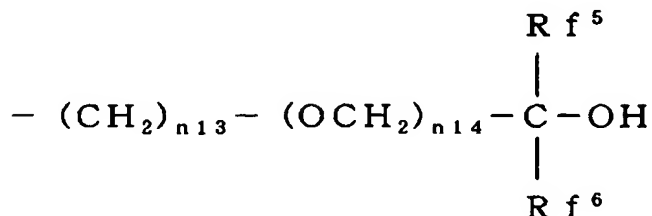
【化12】



(式中、 R^{15} は炭素数1～5のエーテル結合を有していても良いアルキレン基または炭素数1～5のエーテル結合を有していてもよい含フッ素アルキレン基； Rf^5 はエーテル結合を有していてもよい炭素数1～10の含フッ素アルキル基； Rf^6 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基またはエーテル結合を有していてもよい炭素数1～10の含フッ素アルキル基； n_{12} は0または1)である請求項16記載の含フッ素不飽和環状化合物。

【請求項19】 Z^3 が式：

【化13】



(式中、 Rf^5 、 Rf^6 は前記式と同じ； n_{13} は0または1～5の整数； n_{14} は0または1)である請求項18記載の含フッ素不飽和環状化合物。

【請求項 20】 Rf^5 、 Rf^6 が同じかまたは異なり、いずれも炭素数 1 ～ 5 のパーフルオロアルキル基である請求項 18 または 19 記載の含フッ素不飽和環状化合物。

【請求項 21】 (A-1) OH 基、COOH 基および／または酸で解離して OH 基または COOH 基に変化させることができる基を有する含フッ素重合体、

(B) 光酸発生剤、および

(C) 溶剤

からなる組成物であって、

該含フッ素重合体 (A-1) が、請求項 3 ～ 7 のいずれかに記載の主鎖に脂肪族単環構造を有する重合体のうち、官能基として OH 基、COOH 基を有するものおよび／または酸と反応して OH 基、COOH 基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基を有する含フッ素重合体である化学増幅型フォトレジスト組成物。

【請求項 22】 含フッ素重合体 (A-1) が、請求項 2 または 8 ～ 14 のいずれかに記載の主鎖に脂肪族単環構造を有する重合体のうち、官能基として OH 基、COOH 基を有するものおよび／または酸と反応して OH 基、COOH 基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基を有する含フッ素重合体である請求項 21 記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

【請求項 23】 (A-2) 脂肪族単環構造の繰り返し単位をポリマー主鎖に有する含フッ素重合体であって、該脂肪族単環構造を形成する炭素原子に OH 基または OH 基を有する部位が結合した OH 基含有含フッ素重合体、

(B) 光酸発生剤、および

(C) 溶剤

からなる組成物であって、

含フッ素重合体 (A-2) の脂肪族単環構造の繰り返し単位において、OH 基が結合する炭素原子を第一の原子としたとき、該第一の炭素原子から隣接した第四の炭素原子までを含めたモデル構造について、そのモデル構造の生成エンタルピーを $H(M-OH)$ 、その OH 基が解離したモデル構造の生成エンタルピーを H

(M-O⁻)、水素イオンの生成エンタルピーを定数の 200 kJ/mol と設定したとき、該 OH 基を有するモデル構造が数式 1:

$$\Delta H = H(M-O^-) + 200 - H(M-OH) \leq 75 \quad (\text{数式 1})$$

の関係を満たすことを特徴とするフォトレジスト用組成物。

【請求項 24】 含フッ素重合体 (A-2) 中の前記 OH 基を有するモデル構造が、数式 2:

$$\Delta H = H(M-O^-) + 200 - H(M-OH) \leq 70 \quad (\text{数式 2})$$

の関係を満たすことを特徴とする請求項 23 記載のフォトレジスト用組成物。

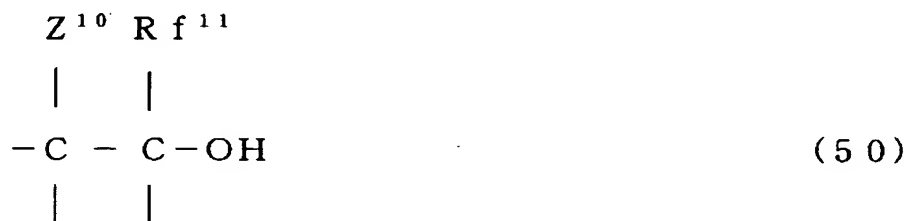
【請求項 25】 (A-3) 脂肪族単環構造の繰り返し単位をポリマー主鎖に有する含フッ素重合体であって、該脂肪族単環構造を形成する炭素原子に OH 基または OH 基を有する部位が結合した OH 基含有含フッ素重合体、

(B) 光酸発生剤、および

(C) 溶剤

からなる組成物であって、含フッ素重合体 (A-3) の脂肪族単環構造の繰り返し単位が、式 (50):

【化 14】



(式中、R^{f11}は炭素数 1~20 のパーフルオロアルキル基; Z¹⁰はフッ素原子または炭素数 1~20 のパーフルオロアルキル基) で示される構造を含むことを特徴とするフォトレジスト用組成物。

【請求項 26】 含フッ素重合体 (A-3) の脂肪族単環構造の繰り返し単位中の式 (50) で示される構造が、式 (51):

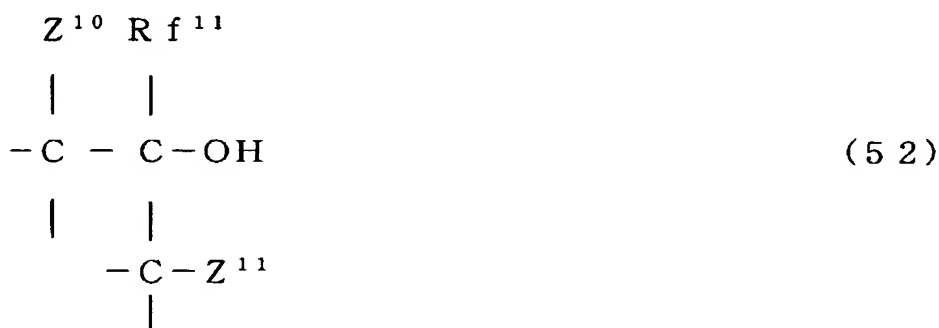
【化 15】



(式中、 Rf^{11} 、 Rf^{12} は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Z^{10} はフッ素原子または炭素数1～20のパーフルオロアルキル基)で示される構造であることを特徴とする請求項25記載のフォトレジスト用組成物。

【請求項27】 含フッ素重合体(A-3)の脂肪族単環構造の繰り返し単位中の式(50)で示される構造が、式(52)：

【化 16】



(式中、 Rf^{11} は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Z^{10} 、 Z^{11} は同じかまたは異なりフッ素原子または炭素数1～20のパーフルオロアルキル基)で示される構造であることを特徴とする請求項25記載のフォトレジスト用組成物。

【請求項28】 (A-4) OH基含有含フッ素重合体のOH基を酸と反応してOH基に変化させることができる保護基で前記OH基が保護された官能基を有する含フッ素重合体、

(B) 光酸発生剤、および

(C) 溶剤

からなる組成物であって、

含フッ素重合体 (A-4) が、請求項 23~27 のいずれかに記載の含フッ素重合体の脂肪族単環構造の繰り返し単位に含有される OH 基を上記保護基で保護した官能基を有する含フッ素重合体であるフォトレジスト用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な含フッ素不飽和環状化合物、主鎖に脂肪族単環構造を有する新規な含フッ素重合体、さらにはこれら含フッ素重合体を用い透明性に優れ、かつ耐ドライエッチング性が改善されてなる化学増幅型フォトレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

大規模集積回路 (LSI) の高集積化の必要性が高まるにつれて、フォトリソグラフィ技術について、微細加工技術が求められている。この要求に対して、従来の g 線 (波長 436 nm) や i 線 (波長 365 nm) よりも短波長である遠紫外線、KrF エキシマレーザー光 (波長 248 nm)、ArF エキシマレーザー光 (波長 193 nm) を露光光源として利用することが試みられており、実用化されつつある。

【0003】

最近、さらなる超微細加工技術として真空紫外領域の F₂ レーザー光 (波長 157 nm) を利用したプロセスが検討されつつあり、今後のテクノロジーロード 0.1 μm を目指した露光技術として有望視されている。

【0004】

一方、パターン形成においては、各波長のエネルギー線での透明性、解像度、感度、ドライエッチング耐性などの点で有利となる化学増幅型レジストが検討されている。化学増幅型レジストとは、たとえばポジ型の場合、アルカリ現像液に可溶な樹脂に酸の作用により脱保護するような置換基を導入して溶解抑制効果を

もたせた樹脂と光、電子線などのエネルギー線の照射により酸を発生する化合物（以下、光酸発生剤と称する）を含有する感エネルギー線組成物である。この組成物に光や電子線を照射すると、光酸発生剤から酸が生じ、露光後の加熱（post exposure bake。以下、「PEB」ということもある）により、溶解抑制効果を与えていた置換基を酸が脱保護する。その結果、露光部分がアルカリ可溶性となり、アルカリ現像液で処理することにより、ポジ型のレジストパターンが得られる。このとき、酸は触媒として作用し、微量で効果を発揮する。また PEB により酸の働きが活発になり、連鎖反应的に化学反応が促進され、感度が向上する。

【0005】

このような化学増幅型レジストに用いられる従来の樹脂の例としては、フェノール性樹脂の水酸基の一部または全部をアセタールやケタールなどの保護基で保護したもの（KrF レジスト）、メタクリル酸系樹脂のカルボキシル基に酸解離性のエステル基を導入したもの（ArF レジスト）などがあげられる。

【0006】

しかしながら、これら従来のレジスト用ポリマーは、真空紫外の波長領域では強い吸収をもち、より超微細パターン化プロセスとして利用が検討されている波長 157 nm の F₂ レーザー光において透明性が低い（分子吸光度係数が大きい）という根本的な問題がある。したがって、F₂ レーザーで露光するためにはレジストの膜厚を極端に薄くする必要があり、実質上、単層の F₂ レジストとしての使用は困難である。

【0007】

ところで、R.R.Kunz、T.M.Bloomsteinらは Journal of Photopolymer Science and Technology (Vol.12, No.4(1999)561-569) において 157 nm での各種材料の透明性を比較し、フルオロカーボン類が、透明性が良好であることが記載されており、F₂ レジストとしての可能性を示唆している。

【0008】

しかしながら、この報文には、既存のフルオロカーボン系ポリマーについて 157 nm での透明性が高いことが記載されているのみで、フッ素ポリマーの好ましい具体的な構造は記載されていない。また、たとえばポジ型やネガ型の化学増

幅型レジストに必要な官能基を導入した含フッ素ポリマーについては透明性評価どころか合成すらなされていない。まして、化学増幅型レジストとして好ましい含フッ素ベースポリマー材料やそれを用いた好ましいレジスト組成物については全く示唆されておらず、フッ素ポリマーを用いての F_2 レジストパターン形成の可能性については見出していない。

【0009】

その後、E. I. du Pont de Nemours and CompanyのA. E. Feiringらは、特定のフッ素ポリマーが F_2 レジスト用途として有用であることをW000/17712パンフレット（2000年3月30日公開）で示した。

【0010】

このパンフレットにおいては、フルオロオレフィンの構造単位と複環構造、主としてノルボルネンに由来する構造単位を有するフッ素ポリマーを用いることが記載されている。

【0011】

これらについてポジ型レジストに必要な酸解離性（または酸分解性）の官能基のフッ素ポリマーへの導入は従来のアクリル系、メタクリル系、ノルボルネン系、ビニルエステル系のモノマーに酸解離性（または酸分解性）の官能基を導入した単量体を共重合することで実施している。

【0012】

更にその後、E. I. du Pont de Nemours and CompanyのA. E. Feiringらは、 $-C(Rf)(Rf')OH$ または $-C(Rf)(Rf')O-Rb$ 含有のフッ素ポリマーが F_2 レジスト用途として有用であることをW000/67072パンフレット（2000年11月9日公開）で示した。

【0013】

本パンフレットにおいて $-C(Rf)(Rf')OH$ または $-C(Rf)(Rf')O-Rb$ が $-CH_2OCH_2-$ の部位を介して結合したノルボルネンの構造単位が例示されている。さらに、レジストに用いるフッ素ポリマーの例示の一つとして $-C(Rf)(Rf')OH$ または $-C(Rf)(Rf')O-Rb$ を含むノルボルネン誘導体が記載されている。

【0014】

しかしながら、これらの先行文献はフルオロオレフィンの構造単位と主鎖に脂

脂肪族単環構造を有する構造単位からなる含フッ素共重合体の利用については記載されておらず、さらには、脂肪族単環構造自体に、レジストとして必要な官能基を導入したものについても記載はされていない。

【0015】

さらに松下電器産業（株）の勝山らは、ハロゲン原子などを含むレジスト材料を用いて、1 nm～180 nm帯の波長の露光光でのパターン形成方法を提案している（特開 2000-321774 公報、2000 年 11 月 24 日公開）。しかし、ハロゲン原子を含むレジスト用ベース樹脂として、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 基、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 基を側鎖に有するメタクリル酸エステルの構造単位を有するメタクリル樹脂が記載されているのみであり、主鎖にフッ素原子を有するものは記載されていないし、主鎖に脂肪族単環構造を有するポリマーについての記載もない。さらには化学増幅型レジスト（ポジまたはネガ）として動作しうる官能基を脂肪族単環構造に有するポリマーについても具体的に記載されていない。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

一般に、重合体にノルボルネン骨格を導入することで耐ドライエッチング性が向上することは従来から知られているが、従来のノルボルネン誘導体は透明性、特に真空紫外領域での透明性について、充分とは言えなかった。

【0017】

本発明者らは、テトラフルオロエチレンに代表されるフルオロオレフィン類が脂肪族単環構造の不飽和化合物（単量体）と良好な共重合性を有することを見出し、新規な含フッ素ポリマーを得た。従来、複環状の化合物に比べ、単環状の化合物は耐エッチング性が不十分であるとされていたが、本発明によってえられたフルオロオレフィンと脂肪族単環構造の不飽和化合物（単量体）の共重合体が、複環状の不飽和化合物、例えばノルボルネンを用いた場合と同等以上の耐ドライエッチング性を有することを見出した。

【0018】

また一方、真空紫外領域の透明性においてもノルボルネンを用いた場合と比べて、優れていることも見出せた。

【0019】

また、レジストとして必要な酸反応性の官能基の導入について検討した結果、酸反応性の官能基を有する特定のエチレン性単量体がフルオロオレフィン、単環構造の不飽和化合物（単量体）にさらに加えて、共重合性が良好なことを見出し、酸反応性の官能基の導入を可能にした。また更に、単環構造に直接酸反応性の官能基を導入した含フッ素重合体も見出し、特に、直接酸反応性の官能基を有し、部分的にフッ素を有する新規な単環構造の不飽和化合物も見出した。これら新規な単環構造の不飽和化合物を用いたフルオロオレフィンとの共重合体はレジスト用としたとき、優れた耐ドライエッチング性と高い透明性を兼ね備えたものである。

【0020】

本発明の第一の目的は、主鎖に脂肪族単環構造を有する新規な含フッ素重合体を提供することにある。

【0021】

本発明の第二の目的は、官能基を有する新規な脂肪族単環状の含フッ素不飽和化合物を提供することにある。

【0022】

第三の目的は、酸反応性基を有する脂肪族単環系含フッ素重合体と光酸発生剤を含み、F₂レーザーを光源としたパターン化プロセスに利用可能な化学増幅型のフォトレジスト組成物を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を行なった結果、新規な脂肪族単環状の含フッ素不飽和化合物および主鎖に脂肪族単環構造を有する新規な含フッ素重合体を見出し、レジスト用重合体としても有用であることを見出した。

【0024】

すなわち本発明者らは、テトラフルオロエチレンに代表されるフルオロオレフィン類と炭化水素単環状の不飽和化合物との共重合を種々検討した結果、主鎖に環を構成できる特定の炭化水素単環状不飽和化合物が、炭素数2ないし3のフル

オロオレフィン類と共重合性が良好であることを見出し、新規な含フッ素重合体を見出した。

【0025】

本発明の新規な含フッ素重合体の第一は、式 (M a) :



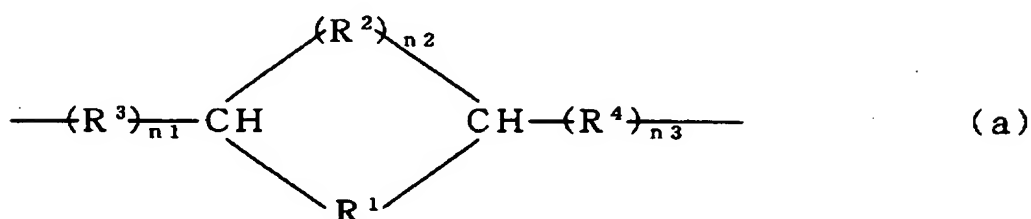
[式中、

構造単位M1が、炭素数2または3のエチレン性単量体であって少なくとも1個のフッ素原子を有する単量体に由来する構造単位、

構造単位M2aが、式 (a) :

【0026】

【化17】



【0027】

(式中、R¹は炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い環を形成する炭素数が1～8の二価の炭化水素基、炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い環を形成する炭素数と酸素数の合計が2～8のエーテル結合を有する二価の炭化水素基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の炭化水素基；R²は環を形成する炭素数が1～3のアルキレン基；R³およびR⁴は同じかまたは異なり、いずれも炭素数が1または2の二価のアルキレン基；n₁、n₂、n₃は同じかまたは異なり、いずれも0または1)で示される主鎖中に脂肪族単環構造を形成する少なくとも1種の構造単位、

構造単位Nは構造単位M1、M2aと共重合可能な単量体に由来する構造単位]で表されるポリマー主鎖中に脂肪族単環構造を有する重合体であって、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2aを1～99モル%、構造単位Nを0～98モル%含む数平均分子量が500～1000000の含フッ素重合体に関する

【0028】

本発明の新規な含フッ素重合体の第二は、式 (Mb) :



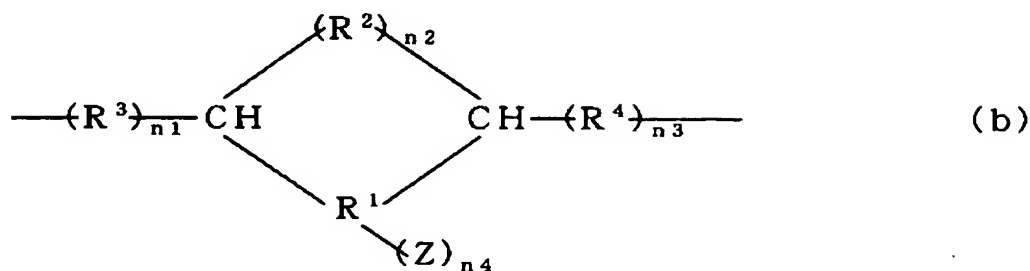
[式中、

構造単位M1、構造単位Nは前記式 (Ma) と同じ、

構造単位M2bは式 (b) :

【0029】

【化18】



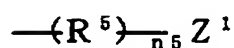
【0030】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ は前記式 (a) と同じ；

Zは同じかまたは異なり、いずれも

【0031】

【化19】



【0032】

(式中、 Z^1 はOH基、COOH基、カルボン酸誘導体、酸と反応してOH基、COOH基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基； R^5 は二価の有機基； $n5$ は0または1)； $n4$ は1～3の整数)で示される主鎖中に脂肪族単環構造を形成する少なくとも1種の構造単位]で表されるポリマー主鎖中に脂肪族単環構造を有する重合体であって、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2bを1～99モル%、構造単位Nを0～98モル%含む数平均

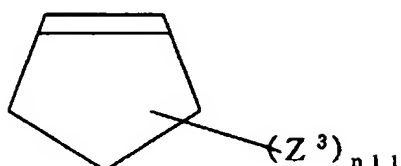
分子量が500～1000000の含フッ素重合体に関する。

【0033】

本発明の第二は、式(1)：

【0034】

【化20】



(1)

【0035】

[式中、 Z^3 は同じかまたは異なり、いずれも $-Rf^3-Z^4$ (Z^4 はOH基、COOH基、カルボン酸誘導体、酸と反応してOH基、COOH基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基から選ばれる少なくとも1種の官能基； Rf^3 は炭素数1～30のエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基)、 $n11$ は1～4の整数]で示される新規な含フッ素不飽和環状化合物に関する。

【0036】

本発明の第三は、(A-1) OH基、COOH基および／または酸で解離してOH基またはCOOH基に変化させることができる基を有する含フッ素重合体、

(B) 光酸発生剤、および

(C) 溶剤

からなる組成物であって、

該含フッ素重合体(A-1)が、式(Ma-1)：

—(M1)—(M2a)—(N1)—(N)—(Ma-1)

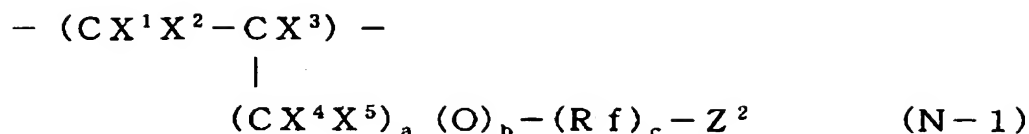
[式中、

M1、M2aは前記式(Ma)と同じ；

構造単位N1は式(N-1)：

【0037】

【化 21】



【0038】

(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、いずれもHまたはF； X^3 はH、F、 CH_3 または CF_3 ； X^4 および X^5 は同じかまたは異なり、いずれもH、Fまたは CF_3 ；Rfは炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1～3の整数；bおよびcは同じかまたは異なり、いずれも0または1； Z^2 はOH、 CH_2OH 、 $COOH$ 、カルボン酸誘導体、酸と反応してOH基、 $COOH$ 基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基から選ばれる少なくとも1種の官能基)で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位；

構造単位Nは構造単位M1、M2a、N1と共重合可能な単量体に由来する構造単位である]で表されるポリマー主鎖中に脂肪族単環構造を有する重合体であって、構造単位M1を1～98モル%、構造単位M2aを1～98モル%、構造単位N1を1～98モル%、構造単位Nを0～97モル%含む主鎖に脂肪族単環構造を有する重合体のうち、官能基としてOH基、 $COOH$ 基を有するものおよび／または酸と反応してOH基、 $COOH$ 基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基を有する含フッ素重合体である化学増幅型フォトレジスト組成物に関する。

【0039】

本発明の第四は、(A-2)脂肪族単環構造の繰り返し単位をポリマー主鎖に有する含フッ素重合体であって、該脂肪族単環構造を形成する炭素原子にOH基またはOH基を有する部位が結合したOH基含有含フッ素重合体、

(B) 光酸発生剤、および

(C) 溶剤

からなる組成物であって、

含フッ素重合体 (A-2) の脂肪族単環構造の繰り返し単位において、OH 基が結合する炭素原子を第一の原子としたとき、該第一の炭素原子から隣接した第四の炭素原子までを含めたモデル構造について、そのモデル構造の生成エンタルピーを $H(M-OH)$ 、その OH 基が解離したモデル構造の生成エンタルピーを $H(M-O^-)$ 、水素イオンの生成エンタルピーを定数の 200 kJ/mol と設定したとき、該 OH 基を有するモデル構造が数式 1:

$$\Delta H = H(M-O^-) + 200 - H(M-OH) \leq 75 \quad (\text{数式 1})$$

さらには、数式 2:

$$\Delta H = H(M-O^-) + 200 - H(M-OH) \leq 70 \quad (\text{数式 2})$$

の関係を満たすことを特徴とするフォトレジスト用組成物に関する。

【0040】

また、本発明の第五は、(A-3) 脂肪族単環構造の繰り返し単位をポリマー主鎖に有する含フッ素重合体であって、該脂肪族単環構造を形成する炭素原子に OH 基または OH 基を有する部位が結合した OH 基含有含フッ素重合体、

(B) 光酸発生剤、および

(C) 溶剤

からなる組成物であって、含フッ素重合体 (A-3) の脂肪族単環構造の繰り返し単位が、式 (50):

【0041】

【化 22】



【0042】

(式中、 Rf^{11} は炭素数 1 ~ 20 のパーフルオロアルキル基; Z^{10} はフッ素原子または炭素数 1 ~ 20 のパーフルオロアルキル基) で示される構造を含むことを特徴とするフォトレジスト用組成物にも関する。

【0043】

これらの脂肪族単環構造の繰り返し単位中のOH基は、保護基で保護されていてもよい。

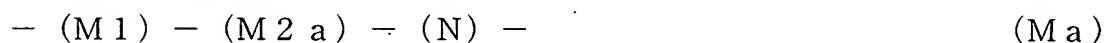
【0044】

【発明の実施の形態】

まず、本発明の新規な含フッ素重合体の第一について説明する。

【0045】

本発明の新規な含フッ素重合体の第一は前記のとおり、式 (Ma) :



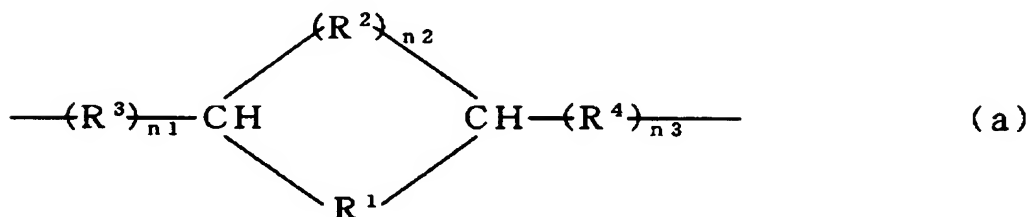
[式中、

構造単位M1が、炭素数2または3のエチレン性単量体であって少なくとも1個のフッ素原子を有する単量体に由来する構造単位、

構造単位M2aが、式 (a) :

【0046】

【化23】



【0047】

(式中、R¹は炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い環を形成する炭素数が1~8の二価の炭化水素基、炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い環を形成する炭素数と酸素数の合計が2~8のエーテル結合を有する二価の炭化水素基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の炭化水素基；R²は環を形成する炭素数が1~3のアルキレン基；R³およびR⁴は同じかまたは異なり、いずれも炭素数が1または2の二価のアルキレン基；n₁、n₂、n₃は同じかまたは異なり、いずれも0または1)で示される主鎖中に脂肪族単環構造を形成する少なくとも1種の構造単位、

構造単位Nは構造単位M1、M2aと共重合可能な単量体に由来する構造単位]で表されるポリマー主鎖中に脂肪族単環構造を有する重合体であって、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2aを1～99モル%、構造単位Nを0～98モル%含む数平均分子量が500～1000000の含フッ素重合体である。

【0048】

単環構造を構成する構造単位M2aにおいて、二価の炭化水素基 R^1 、 R^2 で環を構成し、 R^2 は含まず、二価の炭化水素基 R^1 の両隣の炭素原子同士が結合しているも良い。

【0049】

構造単位M2aにおける二価の炭化水素基 R^1 は環を構成する炭素数で1～8の二価の炭化水素基であって、含まれる水素原子が炭化水素基（例えば炭素数1～5のアルキル基）や含フッ素アルキル基（例えば炭素数1～5のエーテル結合を含んでいても良い含フッ素アルキル基やエーテル結合を含んでいても良いパーフルオロアルキル基など）に置換していても良い。また、 R^1 中には不飽和結合を含んでいても良い。

【0050】

二価の炭化水素基 R^1 はエーテル結合を含んでいても良く、その場合、環を構成する炭素原子と酸素原子との合計が2～8個の基である。これらの R^1 も同様に含まれる水素原子が上記と同様な炭化水素基や含フッ素アルキル基に置換していても良く、また、不飽和結合を含んでいても良い。

【0051】

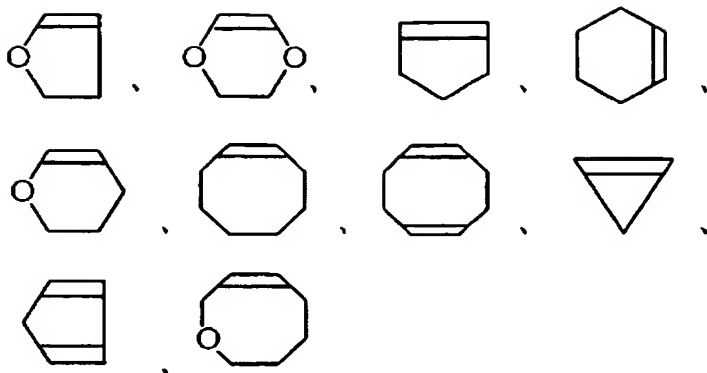
本発明の第一の含フッ素重合体において、環を形成する構造単位M2aは官能基を含まないものである。

【0052】

構造単位M2aは、基本的には、

【0053】

【化 2 4】



【0054】

の脂肪族単環状の不飽和化合物に由来する構造単位が、好ましくあげられ、これらの二重結合炭素以外に含まれる水素原子を炭化水素基（例えば炭素数 1～5 のアルキル基）や含フッ素アルキル基（例えば炭素数 1～5 のエーテル結合を含んでも良い含フッ素アルキル基やエーテル結合を含んでも良いパーフルオロアルキル基など）に置換したものも含まれる。

【0055】

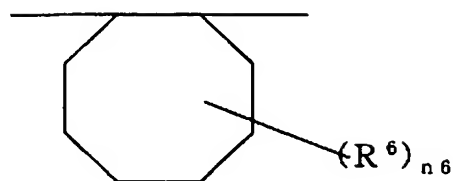
これらの中でも、3員環（式（a）において、 n_1 、 n_2 、 n_3 がいずれも 0 で R^1 の環を構成する炭素数が 1）、5員環（式（a）において、 n_1 、 n_2 、 n_3 がいずれも 0 で R^1 の環を構成する炭素数が 3）、8員環（式（a）において、 n_1 、 n_2 、 n_3 がいずれも 0 で R^1 の環を構成する炭素数が 6）を構成する不飽和化合物がフルオロオレフィン類と共重合性が良好な点で好ましく、中でも 3員環、8員環が特に好ましい。

【0056】

より具体的には、構造単位 M2 a が、式（a-1）：

【0057】

【化 25】



(a-1)

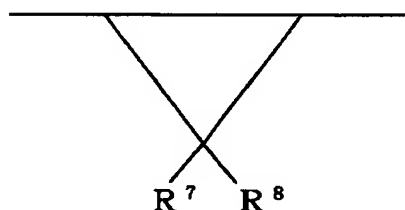
【0058】

(式中、 R^6 は水素原子、炭素数1～5のアルキル基；炭素数1～5のエーテル結合を含んでも良い含フッ素アルキル基から選ばれるもの； n_6 は0または1～12の整数)で示される構造単位、

さらには、構造単位M2aが、式(a-2)：

【0059】

【化 26】



(a-2)

【0060】

(式中、 R^7 、 R^8 は同じかまたは異なり、いずれも水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のエーテル結合を含んでも良い含フッ素アルキル基から選ばれるもの)で示される構造単位であるのが好ましい。

【0061】

本発明の新規な含フッ素重合体の第二は前記のとおり、式(Mb)：

— (M1) — (M2b) — (N) — (Mb)

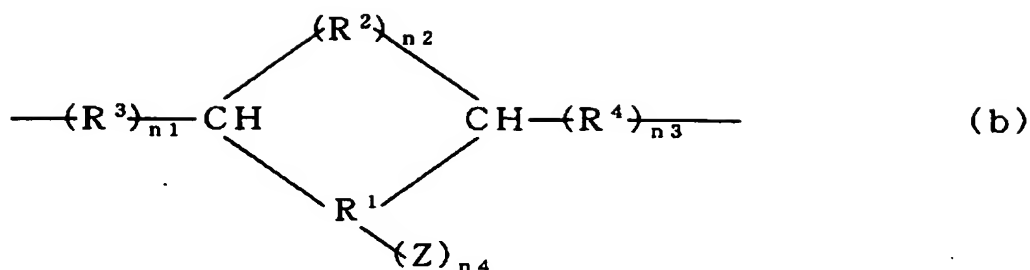
[式中、

構造単位M1、構造単位Nは前記式(Ma)と同じ、

構造単位M2bは式(b)：

【0062】

【化 2 7】

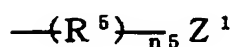


【0063】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ は前記式(a)と同じ；
Zは同じかまたは異なり、いずれも

【0064】

【化 2 8】



【0065】

(式中、 Z^1 はOH基、COOH基、カルボン酸誘導体、酸と反応してOH基、COOH基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基； R^5 は二価の有機基； $n5$ は0または1)； $n4$ は1～3の整数)で示される主鎖中に脂肪族単環構造を形成する少なくとも1種の構造単位]で表されるポリマー主鎖中に脂肪族単環構造を有する重合体であって、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2bを1～99モル%、構造単位Nを0～98モル%含む数平均分子量が500～1000000の含フッ素重合体である。

【0066】

これらの含フッ素重合体は、前述の環構造を有する構造単位M2aと同等の環構造を形成する炭素原子に官能基を有する部位Zを導入したものであって、レジスト用途として必要な感光性やその他用途においても種々の有用な機能をポリマーに付与できるものである。

【0067】

特に、レジスト用途においては、環構造に直接官能基を導入することで、耐ド

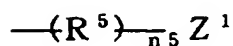
ライエッチング性、透明性に優れた重合体となり得る点で好ましい。

【0068】

官能基を有する部位 Z は、式：

【0069】

【化29】



【0070】

で示され、官能基 Z¹は、OH基、COOH基、カルボン酸誘導体、酸と反応してOH基、COOH基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基から選ばれる少なくとも1種の官能基である。

【0071】

そのうち、カルボン酸誘導体は具体的にはカルボン酸エステル類、カルボン酸ハライド類、酸アミド類から選ばれ、好ましくはカルボン酸エステル類であり、例えば、-COOR¹⁰（R¹⁰は炭素数1～10のアルキル基）から選ばれる。

【0072】

酸と反応して-OH基、-COOH基に変化させることができる保護基（-P）で前記官能基を保護した官能基（-O-P、-COO-Pと略す）は、例えばポジ型レジストの用途に使用する場合必要となる官能基であり、酸と反応する前は、ポリマー全体としてその保護基の作用でアルカリ現像液に不溶であるが、光酸発生剤からでる酸と反応して保護基（-P）がはずれ、OH基および／またはCOOH基に変化し、アルカリ現像液に可溶化させる機能を有するものである。

【0073】

具体的には酸と反応して-OH基に変化する保護基を有する官能基（-O-P）としては、

【0074】

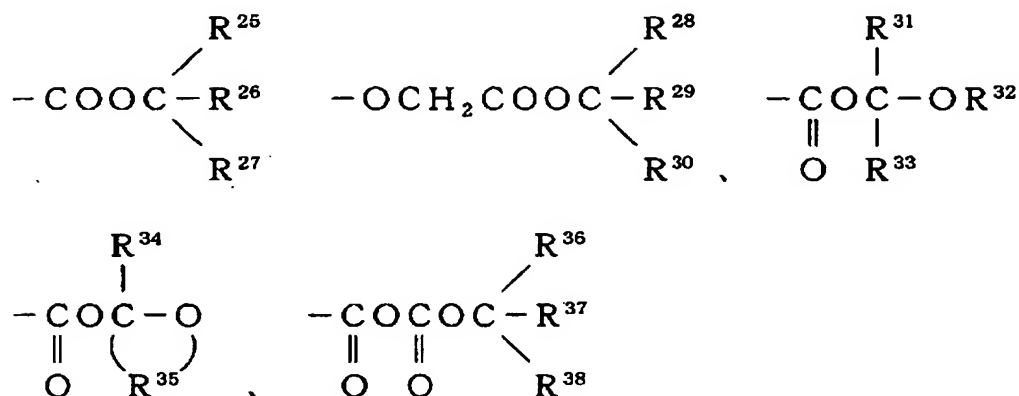
、 $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ が好ましい。

【0081】

酸と反応して $-\text{COOH}$ 基に変化する保護基を有する官能基 ($-\text{COO}-\text{P}$) としては、

【0082】

【化33】

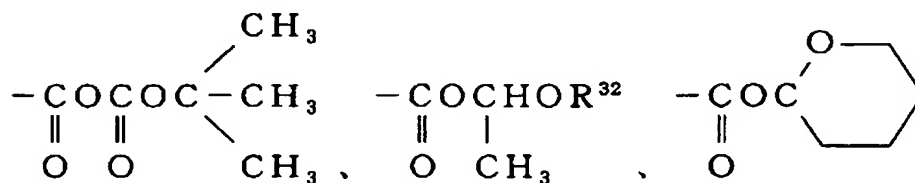
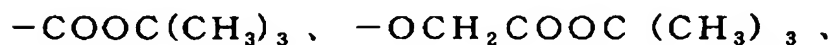


【0083】

(式中、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～10の炭化水素基； R^{33} 、 R^{34} は同じかまたは異なり、いずれもHまたは炭素数1～10の炭化水素基； R^{35} は炭素数2～10の2価の炭化水素基)などがあげられ、より詳しくは

【0084】

【化34】



(R^{32} は上記式と同じ)

【0085】

などが好ましくあげられる。

【0086】

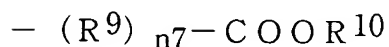
官能基を有する部位 Z において R⁵は有していても良いし、有さずに、官能基 Z¹が環構造に直接結合していても良い。

【0087】

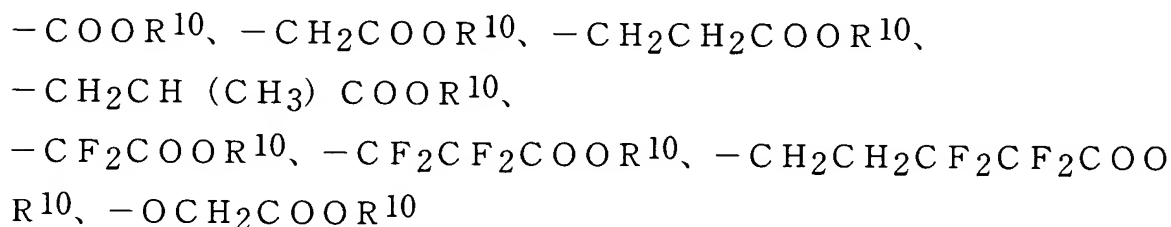
R⁵を有する場合、二価の有機基から選ばれるものであれば良く、具体的にはエーテル結合を有していても良い炭素数 1～30 の二価の炭化水素基、エーテル結合を有する二価の含フッ素アルキレン基が好ましい。

【0088】

官能基を有する部位 Z は具体的には、式：



(式中、R⁹は炭素数 1～10 のエーテル結合を有していても良いアルキレン基、炭素数 1～10 のエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基；R¹⁰は水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基；n₇は 0 または 1) が好ましく、より詳しくは、



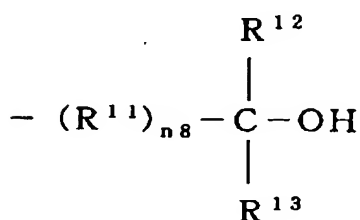
などがあげられる。

【0089】

また、Z は式：

【0090】

【化35】

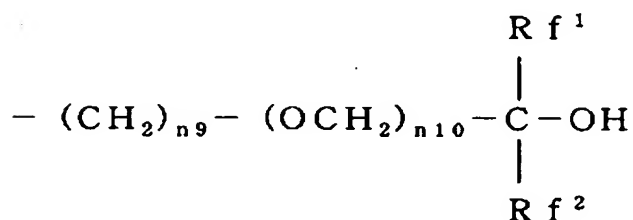


【0091】

(式中、R¹¹は炭素数1～5のエーテル結合を有していても良いアルキレン基、炭素数1～5のエーテル結合を有していてもよい含フッ素アルキレン基; R¹²は水素原子、炭素数1～10のアルキル基またはエーテル結合を有していてもよい炭素数1～10の含フッ素アルキル基; R¹³は水素原子、炭素数1～10のアルキル基またはエーテル結合を有していてもよい炭素数1～10の含フッ素アルキル基; n₈は0または1)のアルコール構造が好ましく、なかでも、フッ素原子を有するもの、例えば式:

【0092】

【化36】



【0093】

(式中、R f¹はエーテル結合を有していてもよい炭素数1～10の含フッ素アルキル基; R f²は水素原子、炭素数1～10のアルキル基またはエーテル結合を有していてもよい炭素数1～10の含フッ素アルキル基; n₉は0または1～5の整数; n₁₀は0または1)で示される構造が、レジスト用途とした場合、透明性と現像液への溶解性の面で好ましい。

【0094】

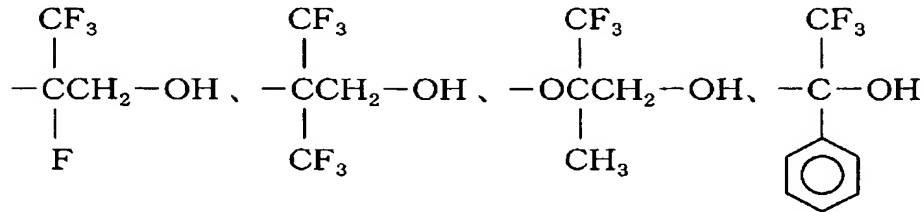
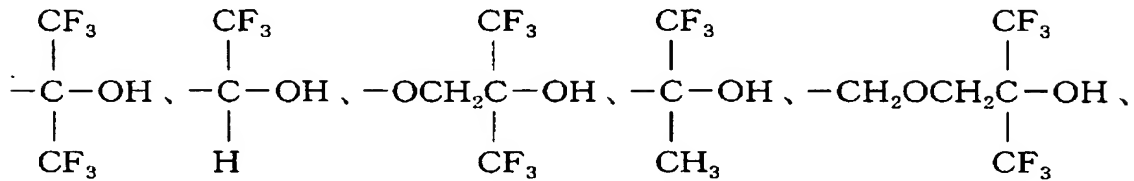
上記含フッ素アルコール構造の中でもさらに、R f¹、R f²が同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であることが、透明性と現像液への溶解性の面で好ましい。

【0095】

アルコール構造の具体例としては、

【0096】

【化 37】

$$-\text{OH}、-\text{CH}_2\text{OH}、-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}、-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}、$$


【0097】

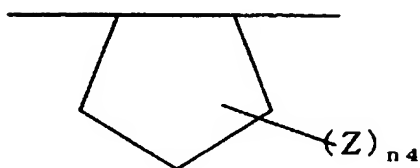
などが好ましい具体例である。

【0098】

本発明の第二の含フッ素重合体において、環を形成する構造単位M2bの好ましい具体例は、式(b-1)：

【0099】

【化 38】



(b-1)

【0100】

(式中、Z、n4は式(b)と同じ)で示される構造単位であり、含まれる官能基を有する部位は、前述のものと同様のものが好ましい具体例として例示できる。

【0101】

また、本発明者らは、官能基を有する特定のジアリル化合物がフルオロオレフィンと環化共重合し主鎖に単環構造を有する含フッ素共重合体をえられることを

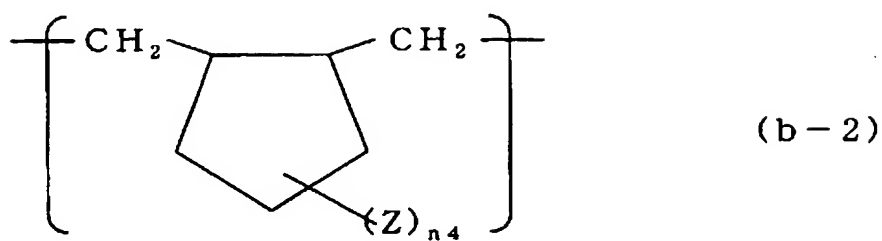
見出した。

【0102】

それによって、式 (b-2) :

【0103】

【化39】

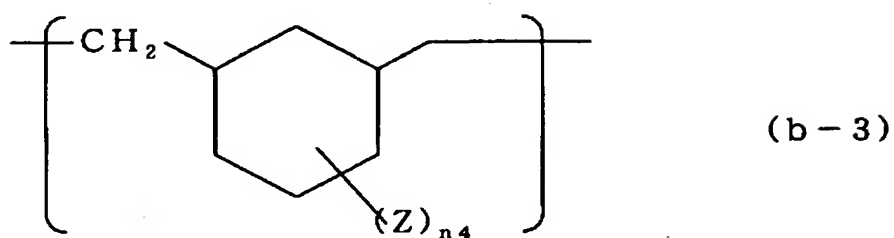


【0104】

および/または式 (b-3) :

【0105】

【化40】



【0106】

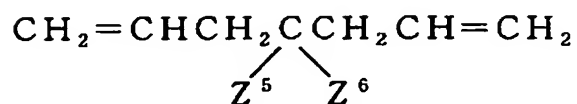
(式中、Z、n4は前記と同じ) の構造単位がえられる。

【0107】

具体的には、ジアリル化合物として例えば、

【0108】

【化41】

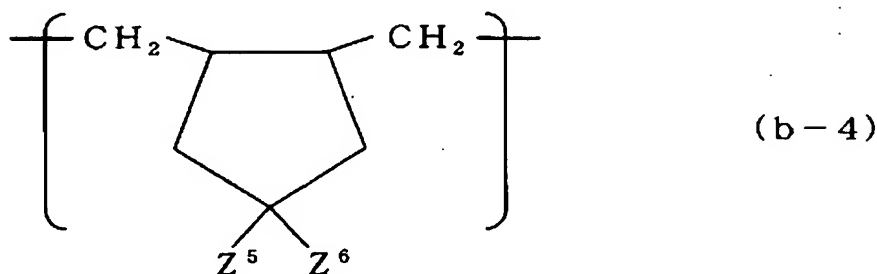


【0109】

(式中、 Z^5 は前述の Z と同じ Z^6 はHまたは前述の Z と同じ)で示されるジアリル化合物を用いフルオロオレフィン類と環化共重合すると、式(b-4)：

【0110】

【化42】

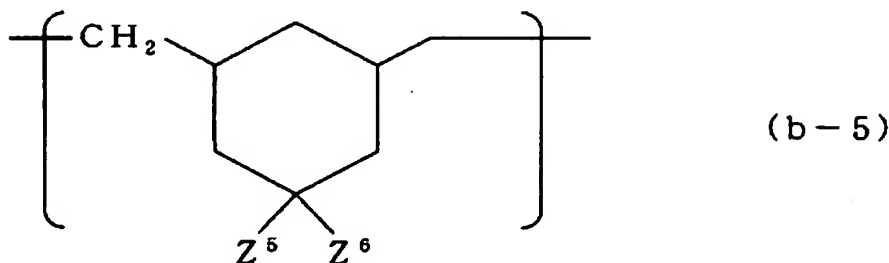


【0111】

および/または式(b-5)：

【0112】

【化43】



【0113】

(式中、 Z^5 、 Z^6 は上記と同じ)

などの構造単位がえられる。

【0114】

より具体的には上記式(b-4)、(b-5)において、 Z^5 、 Z^6 が同じかまたは異なり、いずれもCOOHまたはカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも1種であることが共重合性の点で好ましい。

【0115】

カルボン酸誘導体としては、カルボン酸エステル類、酸ハライド、酸アミドか

ら選ばれるものが好ましい。

【0116】

本発明の含フッ素重合体において、フルオロオレフィンに由来する構造単位M1は炭素数2または3の含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位から選ばれた少なくとも1種の構造単位であり、例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどがあげられる。

【0117】

なかでも、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンに由来する構造単位が好ましく、レジスト用途として透明性や耐ドライエッチング性を改善できる点で好ましい。

【0118】

本発明の式(Ma)、(Mb)の重合体において、各構造単位の組成比率は、構造単位M1; 1~99モル%、構造単位M2aまたはM2b; 1~99モル%、構造単位N; 0~98モル%含むものであれば良いが、好ましくは(M1)+(M2a)=100モル%、または(M1)+(M2b)=100モル%としたとき、(M1)/(M2a)または(M1)/(M2b)が80/20~20/80モル%比であることが好ましく、より好ましくは70/30~30/70モル%比、さらには60/40~40/60モル%比である。

【0119】

本発明者らはフルオロオレフィン、これまで述べた単環構造を形成できる単量体に加えて官能基を有する特定のエチレン性単量体が共重合可能であることを見出し、それによって、主鎖に単環構造を有する含フッ素重合体に官能基を導入することができた。

【0120】

レジスト用途として必要な感光性やその他用途においても種々の有用な機能を重合体に付与できるものである。

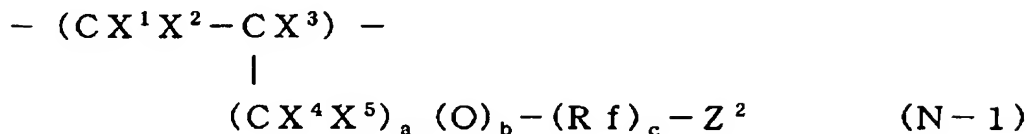
【0121】

フルオロオレフィンおよび単環構造を形成する単量体と共重合される官能基を

有するエチレン性単量体に由来する構造単位としては、式 (N-1) :

【0122】

【化44】



【0123】

(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、いずれもHまたはF； X^3 はH、F、 CH_3 または CF_3 ； X^4 および X^5 は同じかまたは異なり、いずれもH、Fまたは CF_3 ；Rfは炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1～3の整数；bおよびcは同じかまたは異なり、いずれも0または1； Z^2 はOH、 CH_2OH 、 $COOH$ 、カルボン酸誘導体、酸と反応してOH基、 $COOH$ 基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基から選ばれる少なくとも1種の官能基)で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位である。

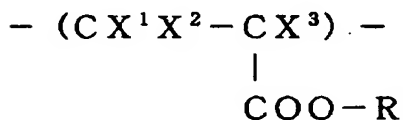
【0124】

例えば、つぎのものが例示される。

①アクリル系単量体から誘導される構造単位

【0125】

【化45】



【0126】

(式中、 X^1 、 X^2 は同じかまたは異なり、いずれもHまたはF； X^3 は同じかまたは異なり、いずれもH、F、Cl、 CH_3 、または CF_3 ；Rは水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の含フッ素アルキル基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基または炭素数3～20の含フッ

素アリール基から選ばれるもの)

上式において、-Rは具体的には、

水素原子、

-C(CH₃)₃、

-CH₂CH₂OH、

-(CH₂)_m(CF₂)_n-F、

-(CH₂)_m(CF₂)_n-H、

-(CH₂)_m(CF₂)_n-Cl

(ただしm: 1~5の整数、n: 1~10の整数)、

-CH(CF₃)₂、

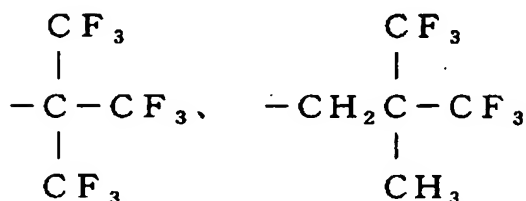
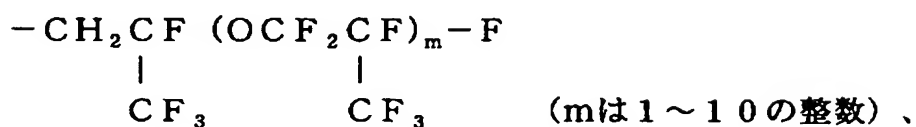
-CH₂CFHCF₃、

-(CH₂)_m(CF₂)_n-CF(CF₃)₂、

(mは1~5の整数、nは1~10の整数)

【0127】

【化46】



【0128】

などが好ましくあげられる。

【0129】

具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、αフルオロアクリル酸、αトリフルオロメチルアクリル酸、アクリル酸エステル類、αフルオロアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、αトリフルオロメチルアクリル酸エステル類のほか、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート

、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリルアミド類、メタアクリルアミド類などがあげられる。

【0130】

これらから誘導される構造単位を導入することで溶剤への可溶性、光酸発生剤を介しての感光性、基材との密着性、光酸発生剤、その他添加剤との相溶性を向上させることができ、好ましい。

【0131】

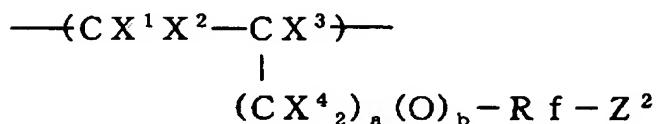
なかでも、X¹、X²、X³のいずれか少なくとも1種にフッ素原子、トリフルオロメチル基を含むものが透明性や、耐エッチング性の面で好ましく、特に、X³がフッ素原子またはトリフルオロメチル基であるものが好ましい。

【0132】

②官能基を有する含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位

【0133】

【化47】

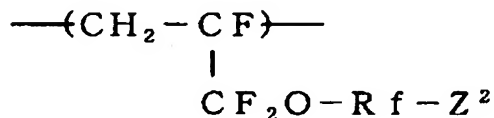


【0134】

(式中、X¹、X²、X³、X⁴、a、b、Rf、Z²は前記式(N-1)と同じ)
で示される構造単位であり、
なかでも

【0135】

【化48】



【0136】

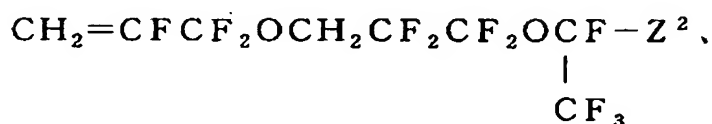
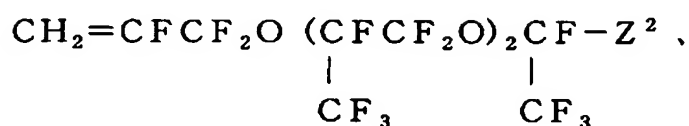
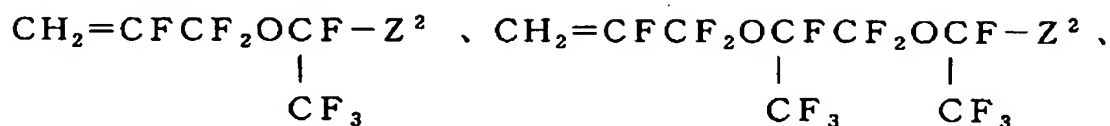
(式中、Rf、Z²は式(N-1)と同じ)
で示される構造単位が好ましい。

【0137】

より具体的には、

【0138】

【化49】

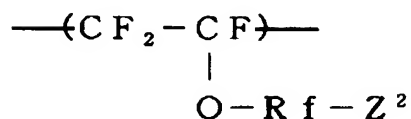


【0139】

などの含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位が好ましくあげられる。
また、式：

【0140】

【化50】



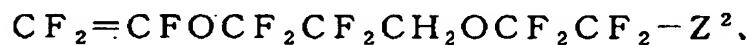
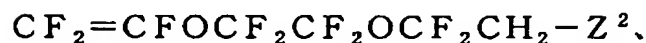
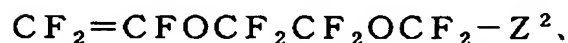
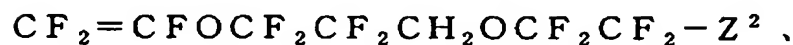
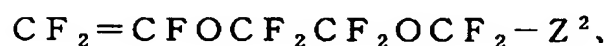
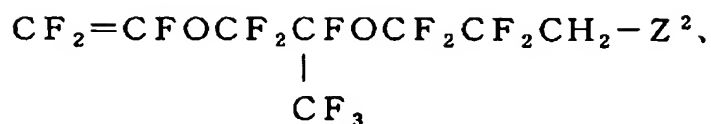
【0141】

(式中、Rf、Z²は式(N-1)と同じ)

で示される構造単位も好ましく例示でき、より具体的には、

【0142】

【化51】



【0143】

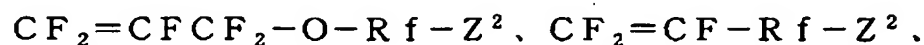
などの単量体から誘導される構造単位があげられる。

【0144】

その他、官能基含有含フッ素エチレン性単量体としては、

【0145】

【化52】



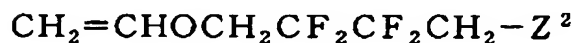
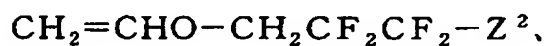
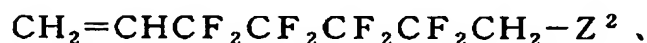
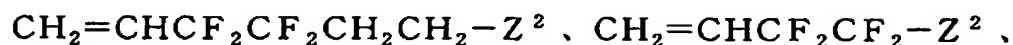
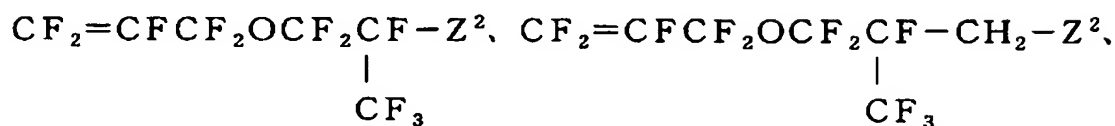
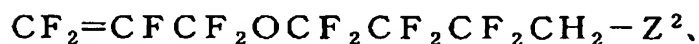
【0146】

(R f、Z²は式(N-1)と同じ)

などの単量体から誘導される構造単位があげられ、より具体的には、

【0147】

【化53】



【0148】

などがあげられる。

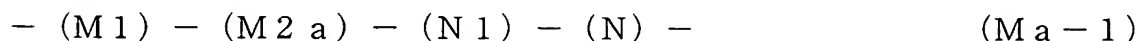
【0149】

上記の構造単位N1のそれぞれに含まれる官能基Z²は前述の官能基Z¹の例示と同様なものが好ましく例示できる。

【0150】

本発明の官能基含有の構造単位N1を含む含フッ素重合体は、式(Ma-1)

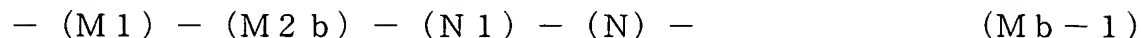
:



(式中、M1、M2aは前記式(Ma)と同じ、構造単位N1は、前記式(N-1)と同じ)であり、M1、M2a、N1の各構造単位は前述の好ましい具体例と同様なものが好ましく例示される。

【0151】

また更に、官能基を有する構造単位N1は、環状に官能基を有する含フッ素重合体にさらに導入しても良く、つまり、式(Mb-1)：



(式中、M1、M2bは前記式(Ma)と同じ、構造単位N1は、前記式(N-1)と同じ)であり、M1、M2b、N1の各構造単位は前述の好ましい具体例と同様なものが好ましく例示される。これら式(Mb-1)の重合体は、より多くの含有量の官能基を導入でき、レジスト用途として用いた場合も解像度を改善できる点で好ましい。

【0152】

本発明の式(Ma-1)、(Mb-1)の重合体において、各構造単位の組成比率は、構造単位M1；1～98モル%、構造単位M2aまたはM2b；1～98モル%、構造単位N1；1～98モル%、構造単位N；0～97モル%含むものであれば良いが、好ましくは(M1)+(M2a)+(N1)=100モル%、または(M1)+(M2b)+(N1)=100モル%としたとき、{(M1)+(M2a)} / (N1)または{(M1)+(M2b)} / N1が99/1～20/80モル%比であり、好ましくは95/5～30/70モル%比、さらには、90/10～40/60モル%比である。

【0153】

本発明の式(Ma)、(Mb)、(Ma-1)、(Mb-1)において構造単位Nは、他の構造単位と共重合可能な構造単位であり、任意成分である。

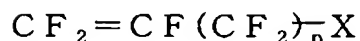
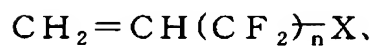
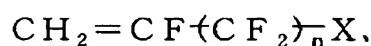
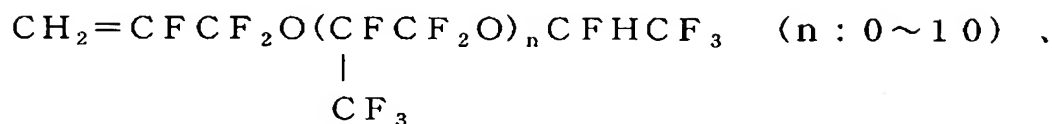
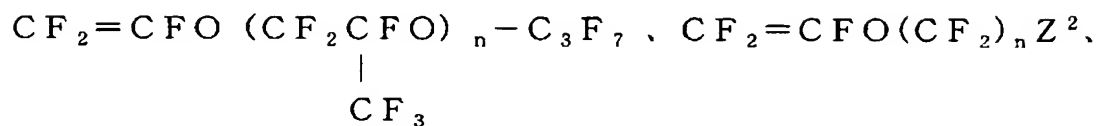
【0154】

任意成分として利用できるものとしては、例えば、

①含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位、たとえば

【0155】

【化 54】



【0156】

(以上、XはH、F、Clから選ばれるもの、Z²は式(N-1)と同じ、
n: 2~10)

などの単量体から誘導される構造単位が好ましくあげられる。

【0157】

②フッ素を含まないエチレン性単量体から誘導される構造単位

透明性や耐ドライエッチング性を悪化(高屈折率化)させない範囲でフッ素原子を含まないエチレン性単量体から誘導される構造単位を導入してもよい。

【0158】

それによって、基材密着性を改善したり、汎用溶剤への溶解性が向上したり、たとえば光酸発生剤や必要に応じて添加する添加剤との相溶性を改善できるので好ましい。

【0159】

非フッ素系エチレン性単量体の具体例としては、

αオレフィン類:

エチレン、プロピレン、ブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなど

ビニルエーテル系またはビニルエステル系単量体:

$\text{CH}_2=\text{CHOR}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$ (R: 炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基)
など

アリル系単量体:

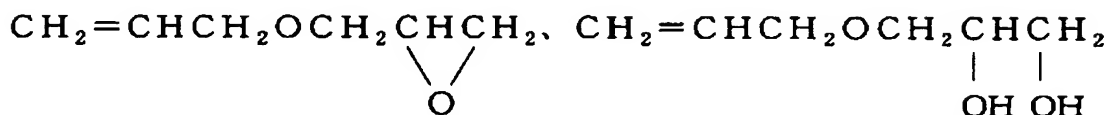
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ など

アリルエーテル系単量体:

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OR}$ (R: 炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基)、
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、

【0160】

【化55】



【0161】

などが例示される。

【0162】

本発明の式 (Ma)、(Mb)、(Ma-1)、(Mb-1) の含フッ素重合体の分子量は用途、目的、使用形態に応じて数平均分子量で 500 ~ 1000000 の範囲から選択できるが、好ましくは 1000 ~ 700000、さらに好ましくは 2000 ~ 500000 程度であり、低すぎる分子量は得られる重合体被膜の耐熱性や機械特性が不十分となりやすく、高すぎる分子量は加工性の面で不利になりやすい。特にコーティング用材料の形態として薄層被膜の形成を目的とする場合、高すぎる分子量は成膜性において不利となり、好ましくは 300000 以下、特に好ましくは、200000 以下である。

【0163】

本発明の式 (Ma)、(Mb)、(Ma-1)、(Mb-1) の含フッ素重合体を得る方法は、あらゆる方法が利用可能であるが、例えばそれぞれ構成単位に相当するフルオロオレフィン (M1)、単環構造を有する不飽和化合物または環化重合可能なジエン化合物 (M2)、必要に応じて官能基含有エチレン性単量体

(N1)、および任意成分(N)に相当する単量体を、公知の種々の方法で共重合することで得られる。重合方法はラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などが利用でき、なかでも本発明の重合体を得るための各単量体はラジカル重合性が良好で、さらに組成や分子量などの品質のコントロールがしやすい点、工業化しやすい点でラジカル重合が好ましく用いられる。

【0164】

すなわち重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機または無機ラジカル重合開始剤、熱、光あるいは電離放射線などによって開始される。重合の種類も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また分子量は、重合に用いるモノマーの濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度によって制御される。生成する共重合体の組成は、仕込み単量体の組成によって制御可能である。

【0165】

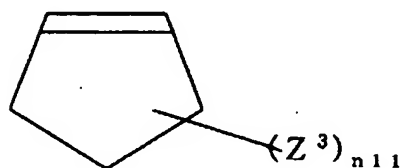
本発明の第二は、官能基を有する新規な脂肪族単環状の含フッ素不飽和化合物に関するものである。

【0166】

本発明の新規な含フッ素不飽和環状化合物は、式(1)：

【0167】

【化56】



(1)

【0168】

[式中、 Z^3 は同じかまたは異なり、いずれも $-Rf^3-Z^4$ (Z^4 はOH基、COOH基、カルボン酸誘導体、酸と反応してOH基、COOH基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基から選ばれる少なくとも1種の官能基； Rf^3 は炭素数1～30のエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基)； $n11$ は1～4の整数]で示される化合物である。

【0169】

本発明の式(1)の化合物は官能基を有する含フッ素不飽和環状化合物であり、環構造に結合した官能基を含む部位 Z^3 は含フッ素アルキレン基 Rf^3 を含むことを特徴とする。これによってフルオロオレフィン類との共重合性がさらに良好なものとなり、またえられた含フッ素重合体の透明性も優れたものとなるため、好ましいものである。

【0170】

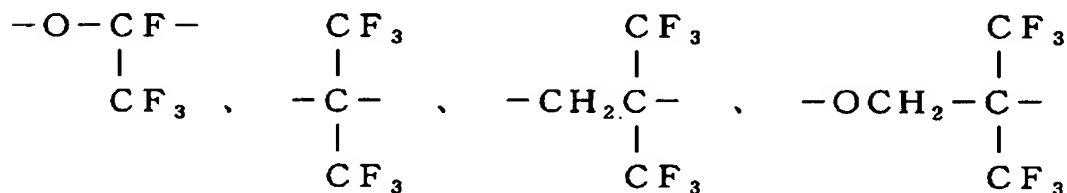
官能基 Z^4 は具体的には、前述の含フッ素重合体における、式(b)の構造単位に含まれる官能基 Z^1 のものと同様のものが好ましい具体例としてあげられる。

【0171】

含フッ素アルキレン基 Rf^3 の好ましくは、
 $-(CF_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_m-(CF_2)_n-$ (式中、 m 、 n は1～10の整数)、

【0172】

【化57】



【0173】

などが例示される。

【0174】

本発明の含フッ素不飽和環状化合物の好ましい第一は、式(2)：

【0175】

【化58】



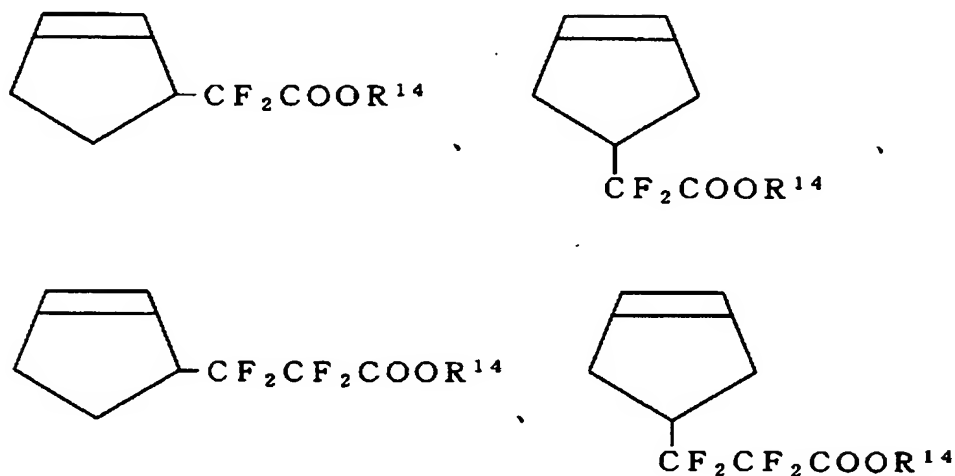
【0176】

(式中、 Rf^4 は炭素数1～10のエーテル結合を有していても良いパーフルオロアルキレン基； R^{14} は水素原子または炭素数1～10のアルキル基； n_{11} は式(1)と同じ)であり、

具体例としては

【0177】

【化59】



【0178】

などがあげられる。

【0179】

これら不飽和環状化合物はいかなる方法で合成しても良いが、例えば以下の方法で合成することができる。

【0180】

まず、ハロゲン化物、 $X^4-Rf^4-COOR^{14}$ (X^4 は臭素またはヨウ素原子から選ばれるもの) に亜鉛、マグネシウムまたはLiのような金属を直接、また

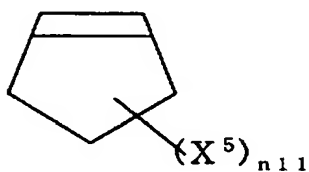
はそれら金属からなるグリニヤール試薬やアルキルリチウム化合物などの有機金属化合物を低温で作用させ、含フッ素アルキル化剤： $X^4MR^f4-COOR^{14}$ (X^4 は臭素またはヨウ素原子、Mは金属) を製造する。

【0181】

次にシクロペンテンのハロゲン化物：

【0182】

【化60】



【0183】

(X^5 は塩素、臭素、ヨウ素原子から選ばれるもの)

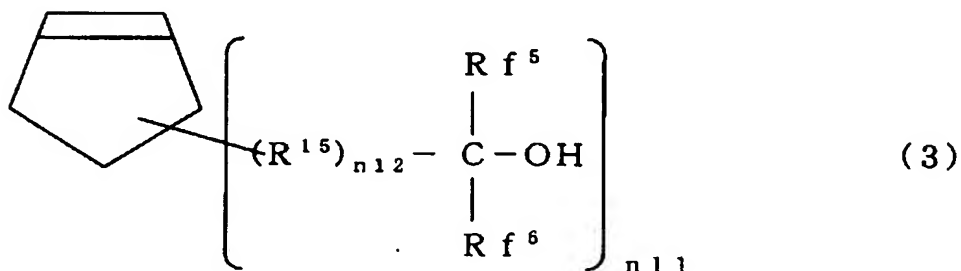
に予め製造した含フッ素アルキル化剤： $X^4MR^f4-COOR^{14}$ を低温で反応させることによって相当するカルボン酸またはカルボン酸誘導体含有の含フッ素シクロペンテン化合物を得ることができる。

【0184】

本発明の含フッ素不飽和環状化合物の好ましい第二は、式(3)：

【0185】

【化61】



【0186】

(式中、 R^{15} は炭素数1～5のエーテル結合を有していても良いアルキレン基または炭素数1～5のエーテル結合を有していてもよい含フッ素アルキレン基；R

Rf^5 はエーテル結合を有していてもよい炭素数1～10の含フッ素アルキル基；
 Rf^6 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基またはエーテル結合を有していてもよい炭素数1～10の含フッ素アルキル基； n_{12} は0または1； n_{11} は式(1)と同じ)

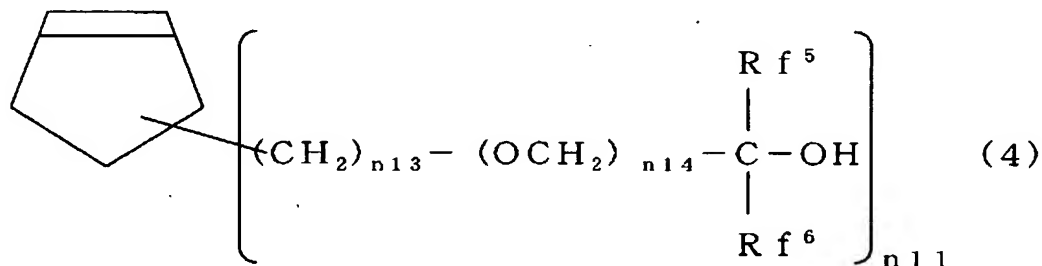
で示される含フッ素アルコール構造を有するシクロペンテン化合物である。

【0187】

なかでも好ましくは式(4)：

【0188】

【化62】



【0189】

(式中、 Rf^5 、 Rf^6 は前記式と同じ； n_{13} は0または1～5の整数； n_{14} は0または1； n_{11} は式(1)と同じ)で示される含フッ素アルコール構造を有するシクロペンテン化合物である。

【0190】

さらに、 Rf^5 、 Rf^6 は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。

【0191】

これら含フッ素アルコール構造を有するシクロペンテン化合物は、共重合することでえられるポリマーに特に高い透明性を付与することができる点で、OH基の酸性度が高く現像液に対する溶解性も付与できる点で、レジスト用途として特に有用な単量体である。

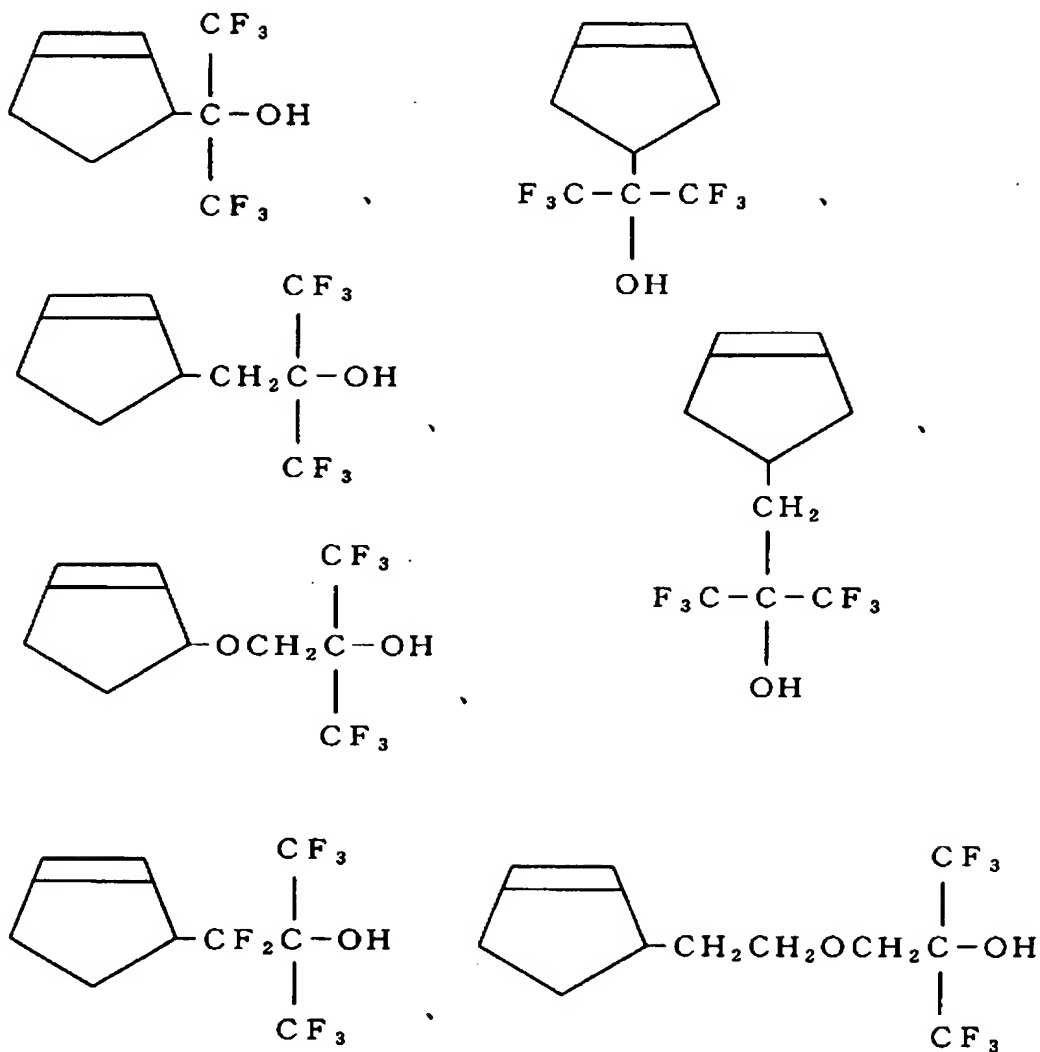
【0192】

これら含フッ素アルコール構造を有するシクロペンテン化合物の具体例として

は、

【0193】

【化63】



【0194】

などがあげられる。

【0195】

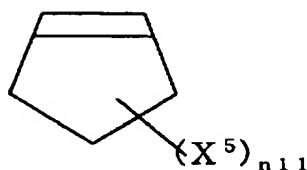
これら不飽和環状化合物はいかなる方法で合成しても良いが、例えば以下の方法で合成することができる。

【0196】

まずシクロペンテンのハロゲン化物：

【0197】

【化64】



【0198】

(X⁵は塩素、臭素、ヨウ素原子から選ばれるもの)

にマグネシウム金属を直接作用させ、シクロペンテンマグネシウムハライド（グリニヤール試薬）を合成し、そこにヘキサフルオロアセトンに反応させることによって得ることができる。

【0199】

本発明の第三は、酸反応性基を有する脂肪族単環系含フッ素重合体と光酸発生剤を含み、F₂レーザーを光源としたパターン化プロセス化に利用可能な化学増幅型のフォトレジスト組成物に関するものである。

【0200】

化学増幅型フォトレジストは樹脂（重合体）成分と光酸発生剤を含有し、エネルギー線照射部で酸発生剤から酸を発生させ、その触媒作用を利用するものである。化学増幅型のポジ型フォトレジストはエネルギー線照射部で発生した酸が、その後の熱処理（post exposure bake：以下PEBと略す）によって拡散し、樹脂等の酸解離性または酸分解性の官能基を脱離させるとともに酸を再発生することにより、そのエネルギー線照射部をアルカリ可溶化する。また化学増幅型のネガ型フォトレジストは、一般に樹脂成分が酸で縮合反応できる官能基を有し、かつアルカリ可溶性であり、この樹脂成分および酸発生剤に加えて、架橋剤を含有するものである。

【0201】

本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物は、これら上記のポジ型、ネガ型に対応できるものであり、

(A-1) OH基、COOH基および／または酸で解離してOH基またはCOO

H基に変化させることができる基を有する含フッ素重合体、

(B) 光酸発生剤、および

(C) 溶剤

からなる組成物であって、

該含フッ素重合体 (A-1) が、前述の主鎖に脂肪族単環構造を有する重合体のうち官能基としてOH基、COOH基を有するものおよび／または酸と反応してOH基、COOH基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基を有する含フッ素重合体である。

【0202】

従来より、単環構造のポリマーはレジストに用いた場合、耐ドライエッチング性が不十分であると考えられてきたが、本発明者らは、主鎖に単環構造を持つ構造単位とフルオロオレフィンとを共重合することで、十分な耐ドライエッチング性がえられることを見出した。

【0203】

本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物に用いる含フッ素重合体 (A-1) は、前記式 (Mb) および／または (Ma-1) の官能基を有する含フッ素重合体のうちレジストとして、ポジ型またはネガ型に動作する官能基を有するものから選ばれる。

【0204】

レジストとして動作する官能基とは、OH基、COOH基、酸と反応してOH基に変化させることができる保護基 (—P) で—OH基を保護した官能基 (—O—P)、酸と反応してCOOH基に変化させることができる保護基 (—P) で—COOH基を保護した官能基 (—COO—P) を示し、これらの中から少なくとも1種が選ばれる。

【0205】

保護した官能基、—O—P、—COO—Pの具体例については前述の含フッ素重合体における官能基の説明の部分に記載したものが同様に好ましく利用できる。

【0206】

化学増幅型フォトリソレジスト組成物に用いる場合、含フッ素重合体中の上記官能基の含有率（複数使用する場合、上記官能基の合計）は、ポリマー骨格、官能基の種類によって異なるが、全構成単位に対して、5～80モル%、好ましくは20～70モル%、より好ましくは30～60モル%である。少なすぎると、現像液への溶解性が不十分となったり、解像度が不十分となるため好ましくない。多すぎると、透明性や耐ドライエッチング性が低下したりするため好ましくない。

【0207】

化学増幅型フォトリソレジスト組成物に用いる、含フッ素重合体（A-1）の具体例は、前述の含フッ素重合体の好ましい具体例（官能基は上記のものから選ばれるもの）が同様に好ましく選択できる。

【0208】

本発明者らのさらなる研究の結果、ヒドロキシル（OH）基を有する主鎖単環構造のなかの特定の構造を有する含フッ素ポリマーが、フォトリソレジストプロセスの現像工程に用いるアルカリ性の現像液に良好に溶解することを見出した。

【0209】

また、その含フッ素ポリマー自身、または含フッ素ポリマーのOH基を保護したものと光酸発生剤との組成物がフォトリソレジスト組成物として有用であることを見出した。

【0210】

すなわち本発明の第四は、（A-2）脂肪族単環構造の繰り返し単位をポリマー主鎖に有する含フッ素重合体であって、該脂肪族単環構造を形成する炭素原子にOH基またはOH基を有する部位が結合したOH基含有含フッ素重合体、

（B）光酸発生剤、および

（C）溶剤

からなる組成物であって、

含フッ素重合体（A-2）の脂肪族単環構造の繰り返し単位において、OH基が結合する炭素原子を第一の原子としたとき、該第一の炭素原子から隣接した第四の炭素原子までを含めたモデル構造について、そのモデル構造の生成エンタルピーをH（M-OH）、そのOH基が解離したモデル構造の生成エンタルピーをH

(M-O⁻)、水素イオンの生成エンタルピーを定数の 200 kJ/mol と設定したとき、該 OH 基を有するモデル構造が数式 1:

$$\Delta H = H(M-O^-) + 200 - H(M-OH) \leq 75 \quad (\text{数式 1})$$

好ましくは、数式 2:

$$\Delta H = H(M-O^-) + 200 - H(M-OH) \leq 70 \quad (\text{数式 2})$$

の関係を満たすことを特徴とするフォトレジスト用組成物に関する。

【0211】

従来より、一般的に酸性度とアルカリ可溶性との関係は酸性度が高くなる、すなわち酸解離定数 pK_a が小さくなるとアルカリ可溶性が高くなるといわれている。しかし、pK_a が小さいものであればどのようなものでもアルカリ可溶性が高いというものではなく、たとえばレジストの現像液への溶解性は OH 基含有単量体の pK_a のみで律せられるものではない。

【0212】

しかし、たとえば OH 基含有炭化水素系化合物の代表例であるフェノールの OH 基の pK_a は 10 であり、現像液への溶解性も良好であるが、同じく pK_a が 10 程度の OH 基含有含フッ素単量体を共重合して得られた含フッ素ポリマーの中には現像液に溶解しないものがある。

【0213】

このように、単に pK_a のみでは現像液への溶解性が最適な化合物を選定することが困難であった。

【0214】

本発明者らは、OH 基の酸解離前後の生成エネルギーという別の観点からこの問題にアプローチし、意外にも上記で定義した ΔH (生成エネルギー差) が特定の関係を満たす繰り返し単位を主鎖に有する OH 基含有含フッ素ポリマーは現像液への溶解性が優れていることを見出した。この上記 ΔH に関する関係式は本発明者らによって初めて見出されたものである。

【0215】

ところで従来の OH 基含有炭化水素系化合物はその pK_a が 12 以上、14 ~ 16 のものが一般的であるが、これらの炭化水素系化合物において上記の OH 基

の解離前後の生成エネルギー差 (ΔH) と実測 pK_a は十分な相関関係を有していない。

【0216】

本発明者らは上記のとおり、種々の OH 基を有する含フッ素化合物の pK_a を実測し、一方で上記 ΔH を発案し実測 pK_a との関係を調査した結果、特に pK_a が 12 以下の OH 基含有含フッ素化合物について、 pK_a 値が ΔH と良好な比例関係を有することを見出し、さらにこの関係式 (数式 1 または数式 2) にしたがって OH 基を有する含フッ素化合物について ΔH を算出することにより、その含フッ素化合物の OH 基の pK_a を推測することができることを見出したものである。

【0217】

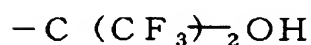
またレジスト用ポリマーとしての用途に着目すると、現像工程において汎用されている 2.38 重量%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液といったアルカリ性の現像液に対し高度な可溶性が必要である。また一方で F_2 レジスト用途においては 157 nm とした真空紫外領域の透明性が必要となり、現像液可溶性基として従来のレジストで用いられていたカルボキシル基やフェノール性水酸基の使用は、透明性において不利となる。そこで、ポリマー構造中において透明性が高く、しかも現像液への溶解性が良好な OH 基とその周辺部位の構造の選定が必要とされる。

【0218】

従来、現像液可溶性基として $-C(CF_3)_2OH$ 基を有するノルボルネン骨格を導入した含フッ素ポリマーを透明性や現像液溶解性が改善された F_2 レジスト用ポリマーとして利用することが検討されている (WO00/67072 パンフレットなど)。しかしこの含フッ素ポリマーにおける OH 基は 2 つの CF_3 基の効果によって現像液への溶解性を有してはいるが、

【0219】

【化 65】



【0220】

の単なる導入のみでは、ポリマー自体の溶解速度の面からみれば不十分である。

【0221】

本発明者らは、 ΔH と pK_a 値が上記関係を有することをきっかけに、各種の OH 基含有含フッ素単量体やそれに由来する構造単位を検討し、 $-C(CF_3)_2OH$ の部分だけでなくその周辺の構造についてのモデル構造を定義し、それらの ΔH の数値を算出し、 ΔH が特定の数値以下であれば現像液に対し良好な溶解性を有することを見出したのである。

【0222】

こうした新たな知見に基づき、さらに検討した結果、上記 ΔH の関係（数式 1 または数式 2）を満たす OH 基を有する脂肪族単環構造の繰り返し単位をポリマー主鎖に有する含フッ素重合体、またはその OH 基を保護した官能基を有する含フッ素ポリマーが、レジスト用のポリマーとして優れた透明性を維持したまま、現像液への溶解性に優れることが見出されたのである。

【0223】

次に本発明の解離前後の生成エネルギー差 ΔH の算出法について説明する。

【0224】

まず、ポリマー中において OH 基を有する脂肪族単環状の構造単位を選択する。該脂肪族単環状の構造単位について、 OH 基が結合した炭素原子を第一の原子としたとき、該第一の炭素原子から隣接した炭素原子のみに着目し、第一の炭素原子の隣の炭素原子を第二の原子、その隣の炭素原子を第三の炭素原子とし、第四の炭素原子までの構造を含めた構造を選択し、また、第四の炭素原子上に原子価数が不足する場合は水素原子で置換した構造をモデル構造とする。脂肪族単環状の構造単位を構成する炭素原子の数が少なく上記で定義した第四の炭素原子が存在しない場合は、脂肪族単環状の構造単位をモデル構造とする。

【0225】

第四の炭素原子までの構造をモデル構造とした理由は、 OH 基から大きく離れた第五の炭素以上の構造を議論しても、 ΔH の数値には大きく影響を与えなくなり、 ΔH を比較する場合には十分な構造であるからである。また大きな構造のモ

デルとなると、市販の分子軌道法計算ソフトでは十分な精度がえられにくい問題が発生し、好ましくないためである。

【0226】

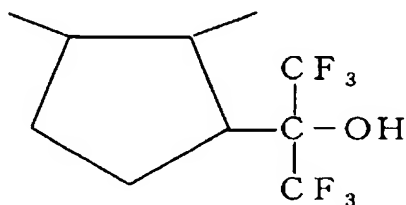
ただし、計算の技術的問題が解消される場合、モデル構造を用いず脂肪族単環構造を含む含フッ素ポリマー全体について ΔH を計算しても構わない。

【0227】

例えば、構造式：

【0228】

【化66】

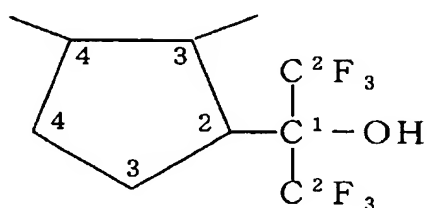


【0229】

の場合、炭素原子に番号を付けると、

【0230】

【化67】



【0231】

となり、第四の炭素 (C^4) までで環構造を構成するため、上記構造の原子価数が不足する炭素 (C^3 、 C^4) に水素を結合させた構造をモデル構造に採用する。

【0232】

ついで採用したモデル構造について、まず、分子軌道計算を行い、酸解離前の生成エンタルピー： $H(M-OH)$ を計算する。

【0233】

各生成エンタルピーは半経験的分子軌道計算法: AM1法 (M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Heary, and J. J. P. Stewart, Journal of American Chemical Society., 107, p3902(1985)に記載) に基づき算出し、具体的に本発明では、Cambridge Soft Corporation社製のCS Chem3D(R) Version 4.0中に搭載されている富士通(株)製のMOPAC計算ソフト、MOPAC97(分子軌道計算ソフト)によって算出している。

【0234】

同様のモデル構造からOH基が解離したものについて、上記と同様の方法で酸解離後の生成エンタルピーH (M-O-)を計算する。水素イオンの生成エンタルピーは定数として200 kJ/molと設定する。

【0235】

かかる計算によって、含フッ素ポリマー中の個々のOH基含有脂肪族単環構造(モデル構造)の ΔH は一義的に決まる。

【0236】

驚くべきことに、前記数式1および数式2は、OH基含有含フッ素エチレン性単量体由来の構造単位を主鎖中に有する含フッ素ポリマーについても、また、含フッ素ノルボルネン誘導体由来する構造単位を主鎖中に有する含フッ素ポリマーについても成立する。

【0237】

OH基を有する含フッ素エチレン性単量体を共重合したポリマーの場合、モデル構造はつぎの方法で決定する。

【0238】

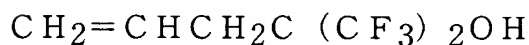
OH基が結合した炭素原子を第一の原子としたとき、そこから隣接した炭素原子のみに着目し、隣の炭素原子を第二の原子、その隣の炭素原子を第三の原子とし、第三または第四の炭素原子までの構造を含めた構造を選択し、第三または第四の炭素原子上に原子価数が不足する場合は水素原子で置換した構造をモデル構造とした。

【0239】

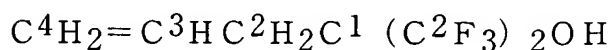
最大として第四の炭素原子までの構造をモデル構造とした理由は、上記と同じである。計算の技術的問題が解消される場合、モデル構造を用いず含フッ素エチレン性単量体全体について ΔH を計算しても構わないことも、上記と同じである。ただ、構造中のフッ素原子数が多くなるとMOPAC計算（後述する）の精度を悪化させるため、第四の炭素までのモデル構造においてフッ素原子数が7個以上になる場合、第三の炭素までの構造をモデル構造として計算するのが好ましい。

【0240】

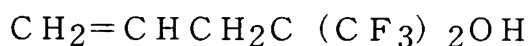
例えば、構造式：



のOH基含有含フッ素エチレン性単量体の場合、炭素原子に番号を付けると、



となり、フッ素原子が6個以下となる第四の炭素原子（C⁴）まで計算に採用できるため、分子全体の



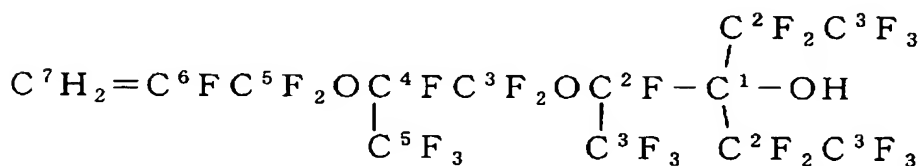
を計算に採用する。

【0241】

またつぎの含フッ素エチレン性単量体：

【0242】

【化68】

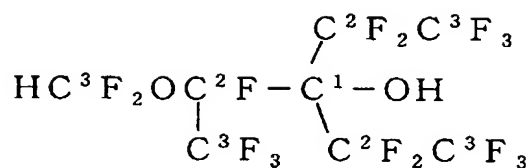


【0243】

の場合は、第四の炭素原子（C⁴）まで採用するとフッ素原子数が7個以上となるため第三の炭素原子（C³）までのモデル構造、つまり

【0244】

【化 69】



【0245】

のモデル構造をOH基含有含フッ素エチレン性単量体由来の構造単位に対する計算に採用する。

【0246】

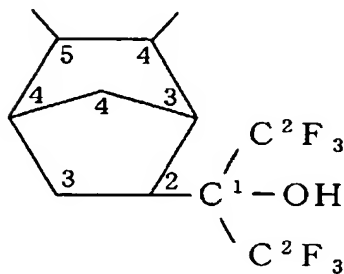
つぎに含フッ素ノルボルネン誘導体に由来する構造単位を主鎖中に有する含フッ素ポリマーの場合、モデル構造は基本的には脂肪族単環構造単位の場合と同じ定義で選択される。

【0247】

たとえば、

【0248】

【化 70】

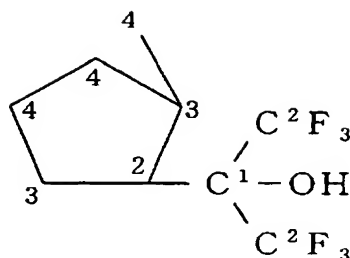


【0249】

の場合、第四の炭素原子までをとると、含フッ素ノルボルネン誘導体に由来する構造単位のモデル構造は、

【0250】

【化 7 1】



【0251】

となる。上記構造の原子価数が不足する炭素 (C^4) に水素を結合させた構造をモデル構造に採用できる。

【0252】

ただしこの場合も、フッ素置換率が小さいなどの理由で計算の技術的問題が解消されるときは、含フッ素ノルボルネン誘導体に由来する構造単位全体について ΔH を算出してもかまわない。

【0253】

本発明のフォトレジスト用組成物における含フッ素重合体 (A-2) は OH 基を有する脂肪族単環構造 (モデル構造) のなかで上記方法で算出される ΔH が 75 kJ/mol 以下である構造単位を含むものであり、含フッ素ポリマーが溶解しにくいと言われていた 2.38 重量% のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液 (現像液) への溶解性が高く、透明性に優れたフォトレジストとして好ましいものである。

【0254】

さらに、好ましくは ΔH が 70 kJ/mol 以下、より好ましくは 50 kJ/mol 以下である。 ΔH が大きすぎると、それを重合して得られるポリマーの現像液への溶解性が不十分となり、レジストパターンを形成する際、十分な解像性が得られなかったり、微細なパターンがえられなかったり、スカムや残差が残り易くなる。 ΔH の下限は -110 kJ/mol 、好ましくは -65 kJ/mol 以上、さらに好ましくは -40 kJ/mol 以上である。

【0255】

本発明の第五のフォトレジスト組成物は、

(A-3) 脂肪族単環構造の繰り返し単位をポリマー主鎖に有する含フッ素重合体であって、該脂肪族単環構造を形成する炭素原子にOH基またはOH基を有する部位が結合したOH基含有含フッ素重合体、

(B) 光酸発生剤、および

(C) 溶剤

からなる組成物であって、含フッ素重合体(A-3)の脂肪族単環構造の繰り返し単位が、式(50)：

【0256】

【化72】



【0257】

(式中、Rf¹¹は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基；Z¹⁰はフッ素原子または炭素数1～20のパーフルオロアルキル基)で示される構造を含むことを特徴とするフォトレジスト用組成物に関する。

【0258】

かかる式(50)の構造を含む含フッ素重合体(A-3)は、Rf¹¹に加え、Rf¹¹に結合する炭素原子に隣接する炭素原子上に結合した基Z¹⁰の効果によって、レジストの現像液として汎用されている2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液に対してより良好な溶解性を示し、レジスト用ポリマーとして好ましい。

【0259】

式(50)の構造においてRf¹¹はパーフルオロアルキル基であり、具体的には、

【0260】

【化 7 3】

$F(CF_2)_{n1}$ ($n1$ は 1 ~ 20 の整数)、

$F(CF_2 \overset{\overset{CF_3}{|}}{C}F)_{n2}$ ($n2$ は 1 ~ 6 の整数)、

$F(CF_2)_{n3} (CF_2 \overset{\overset{CF_3}{|}}{C}F)_{n4}$ ($n3$ と $n4$ は炭素原子の合計数が 20 以内になるような整数)

【0261】

があげられ、なかでも、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $(CF_3)_2CF$ などが好ましい具体例としてあげられる。

【0262】

式 (50) の構造において Z^{10} はフッ素原子または炭素数 1 ~ 20 のパーフルオロアルキル基から選ばれるものである。パーフルオロアルキル基の具体例としては Rf^{11} の例示と同様なものが好ましくあげられ、なかでも特に F 、 CF_3 、 C_2F_5 が好ましくあげられる。

【0263】

また式 (50) の構造は含フッ素重合体 (A-3) を構成する脂肪族単環構造上に側鎖の形態で、または脂肪族単環構造を形成する環構造の一部として存在してもよい。また OH 基は単環構造 1 分子に 1 つ以上存在すればよいが、2 個以上有していてもよい。

【0264】

含フッ素重合体 (A-3) の脂肪族単環構造の繰り返し単位中の式 (50) で示される構造として、式 (51) :

【0265】

【化 74】



【0266】

(式中、 Rf^{11} および Rf^{12} は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Z^{10} はフッ素原子または炭素数1～20のパーフルオロアルキル基)で示される構造が好ましくあげられる。

【0267】

式(51)の構造において Rf^{12} は前述の Rf^{11} と同様のものが好ましい具体例としてあげられる。 Rf^{11} と Rf^{12} は同じであっても異なってもよい。

【0268】

また、式(51)の構造は含フッ素重合体(A)を構成する脂肪族単環構造上に側鎖の形態で、または脂肪族単環構造を形成する環構造の一部として存在してもよい。OH基は単環構造1分子に1つ以上存在すればよいが、2個以上有していてもよい。

【0269】

含フッ素重合体(A-3)の脂肪族単環構造の繰り返し単位中の式(50)で示される構造として、式(52)：

【0270】

【化 75】



【0271】

(式中、 Rf^{11} は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Z^{10} 、 Z^{11} は同じかまたは異なりフッ素原子または炭素数1～20のパーフルオロアルキル基)で示される構造も好ましい例としてあげられる。

【0272】

式(52)の構造において、 Z^{11} は前述の Z^{10} と同様のものが好ましい具体例としてあげられ、 Z^{10} と Z^{11} は同じであっても、異なってもよい。

【0273】

式(52)の構造は含フッ素重合体(A-3)を構成する脂肪族単環構造上に側鎖の形態で、または脂肪族単環構造を形成する環構造の一部として存在してもよい。OH基は単環構造1分子に1つ以上存在すればよいが、2個以上有していてもよい。

【0274】

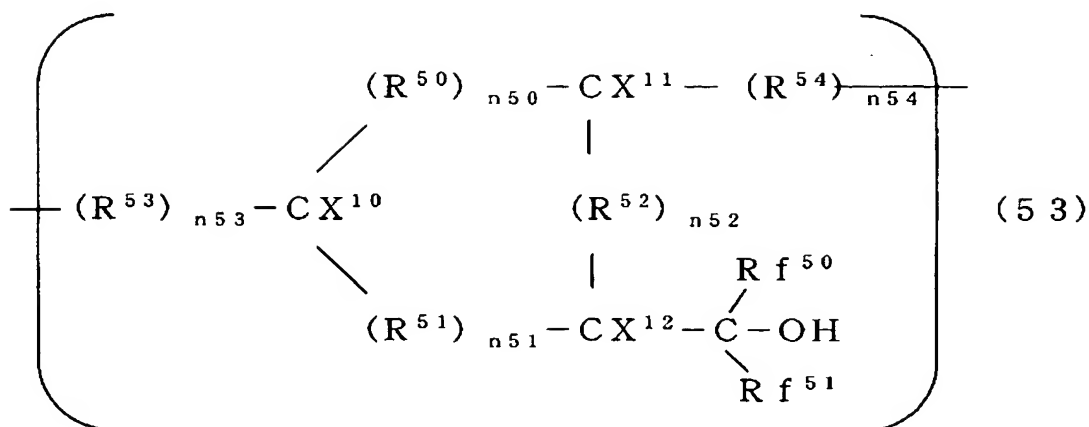
式(50)～式(52)の構造を含む含フッ素重合体において、前述の ΔH で75kJ/molを超えるものであってもよいが、75kJ/mol以下のものも多く含み、当然ながら、 ΔH が75kJ/mol以下、さらには70kJ/mol以下、特には50kJ/mol以下のものが好ましい。

【0275】

本発明のフォトレジスト組成物に用いる含フッ素重合体に含まれる脂肪族単環構造の繰り返し単位的具体的に好ましい構造としては、式(53)：

【0276】

【化 76】



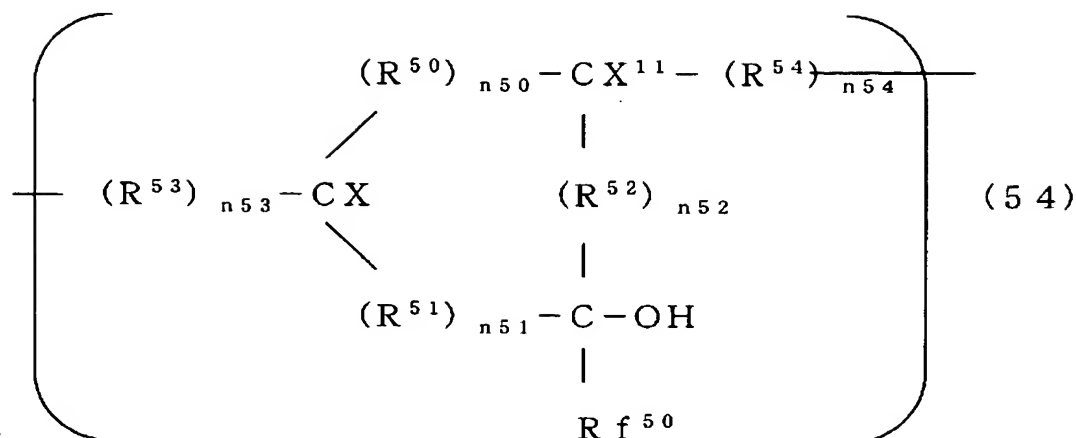
【0277】

(式中、R^{f50}、R^{f51}は同じかまたは異なり、炭素数1～20のパーフルオロアルキル基；X¹⁰、X¹¹、X¹²は同じかまたは異なりH、F、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のエーテル結合を含んでも良い含フッ素アルキル基；R⁵⁰は環を形成する炭素原子数が1～3のアルキレン基または含フッ素アルキレン基から選ばれる少なくとも1種；R⁵¹、R⁵²は同じか異なり、環を形成する炭素原子数が1～7の2価の炭化水素基、酸素原子または環を形成する酸素原子と炭素原子との合計が2～7のエーテル結合を含む2価の炭化水素基、環を形成する炭素原子数が1～7の2価の含フッ素アルキレン基または環を形成する酸素原子と炭素原子との合計が2～7のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基から選ばれる少なくとも1種；ただしR⁵¹とR⁵²との主鎖を形成する炭素数の合計が7以下である；R⁵³、R⁵⁴は同じかまたは異なり、炭素数1または2の2価のアルキレン基または炭素数1または2の2価の含フッ素アルキレン基；n₅₀、n₅₁、n₅₂、n₅₃、n₅₄は同じか異なり、いずれも0または1)で示される構造単位、

または式(54)：

【0278】

【化 77】



【0279】

(式中、 Rf^{50} 、 X^{10} 、 X^{11} 、 X^{12} 、 R^{50} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 $n50$ 、 $n51$ 、 $n52$ 、 $n53$ 、 $n54$ は上記式(53)と同じ)で示される構造単位があげられる。これら式(53)、(54)で示したそれぞれの構造単位を含むフッ素重合体を(A-5)という。

【0280】

また、これら式(53)、(54)で示したそれぞれの構造単位中に、前述の式(50)、(51)、(52)のいずれかの構造を含むものが好ましい。

具体的には、式(53)における X^{12} が式(51)における Z^{10} (Z^{10} はフッ素原子または炭素数1~20のパーフルオロアルキル基)であることが好ましい。

【0281】

式(54)におけるOH基が結合した炭素原子の隣のいずれか一方の炭素原子上に式(50)における Z^{10} (Z^{10} はフッ素原子または炭素数1~20のパーフルオロアルキル基)が少なくとも1つ結合したもの、または式(54)におけるOH基が結合した炭素原子の両隣の炭素原子上に式(52)における Z^{10} 、 Z^{11} (Z^{10} 、 Z^{11} は同じか異なってもよいフッ素原子または炭素数1~20のパーフルオロアルキル基)が少なくとも1つずつ結合したものが好ましい。

【0282】

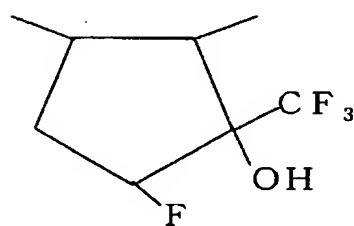
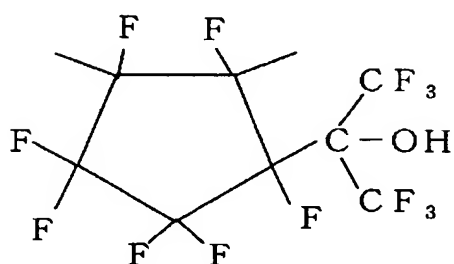
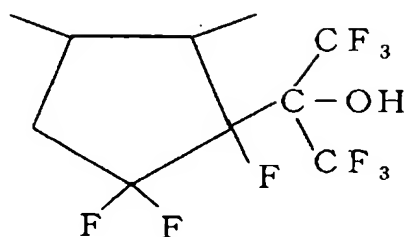
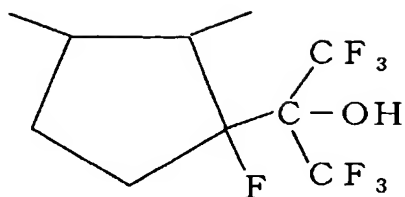
これら式(53)、(54)で示した単環構造の繰り返し単位を有する含フッ素重合体は従来の文献や特許に未記載の新規物質であり、式(53)、(54)の上記で示したさらなる好ましいものも同様に従来の文献や特許に未記載の新規物質である。

【0283】

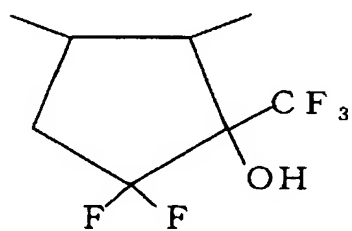
より具体的には、以下のものであり、その一部について計算による ΔH も示す。

【0284】

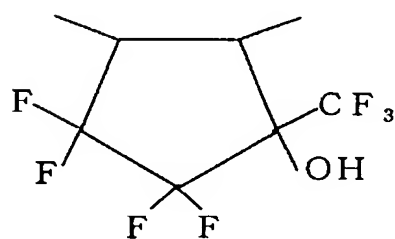
【化 78】



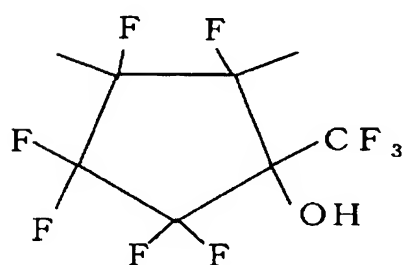
($\Delta H = 132.0$)



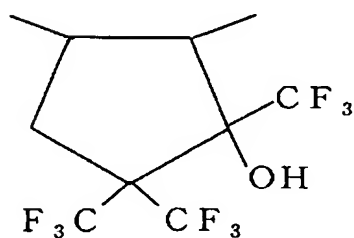
($\Delta H = 105.7$)



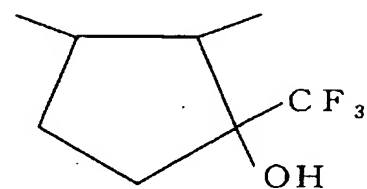
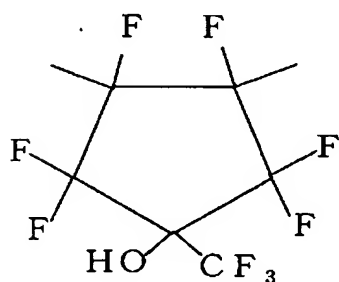
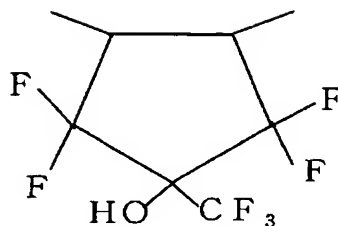
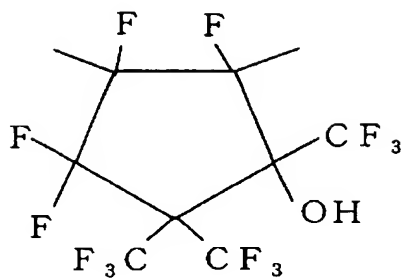
($\Delta H = 65.2$)



【0285】



【化 79】

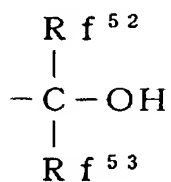
 $(\Delta H = 195.8)$

【0286】

また、本発明のフォトレジスト組成物において、OH基を有する脂肪族単環構造中には、OH基またはOH基を有する部位を2個以上結合していても良く、例えば、式(53)で示した単環構造においてX¹²の代わりに、

【0287】

【化 80】

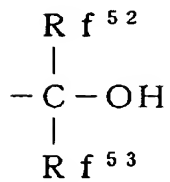


【0288】

(式中、Rf⁵²、Rf⁵³は同じかまたは異なり、いずれも、炭素数1~20のパーフルオロアルキル基)が結合したもの、および/またはR⁵¹(n⁵¹が1の場合)のいずれかの炭素原子に

【0289】

【化 8 1】

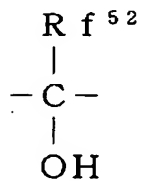


【0290】

(式中、R f⁵²、R f⁵³は上記と同じ) が1つ以上結合したものが好ましくあげられる。また、式(54)で示した単環構造においてR⁵¹ (n⁵¹が1の場合)のいずれかの炭素原子にOH基が結合したもの、および/または、R⁵¹ (n⁵¹が1の場合)の構造中に、

【0291】

【化 8 2】

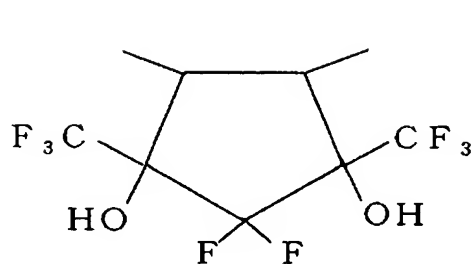
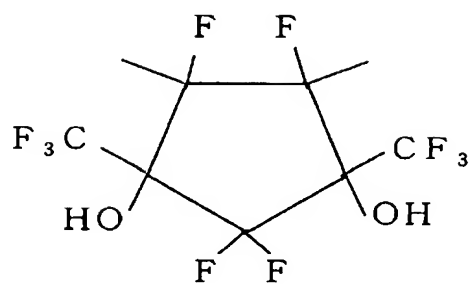
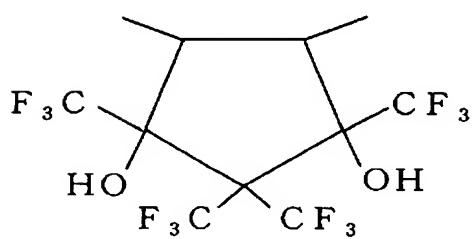
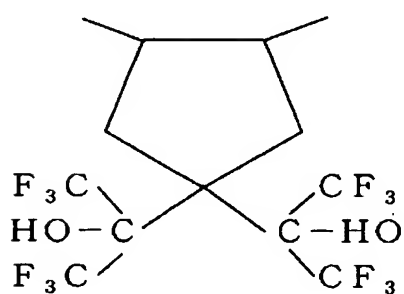
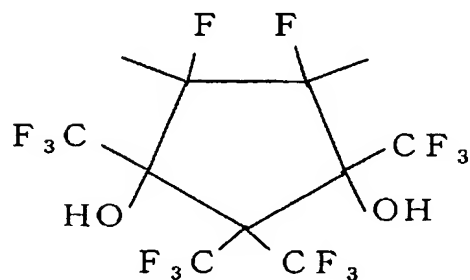


【0292】

(式中、R f⁵²は上記と同じ) の構造単位を少なくとも1つ以上有するものが好ましい。

【0293】

【化83】


 $(\Delta H = 52.9)$

 $(\Delta H = -18.7)$

 $(\Delta H = 24.8)$

 $(\Delta H = 3.9)$

【0294】

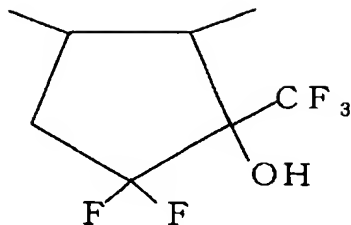
などが例示でき、これらの構造単位を有する含フッ素ポリマーであることが好ましい。また、これら例示の単環構造の繰り返し単位を有する含フッ素重合体も従来の文献や特許に未記載の新規物質である。

【0295】

これらの中で

【0296】

【化 84】

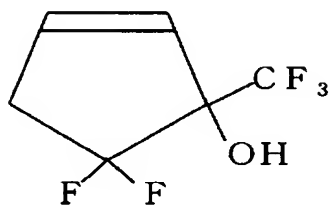


【0297】

の構造単位を形成することのできる単量体:

【0298】

【化 85】

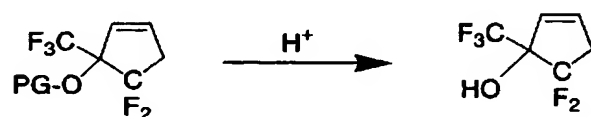
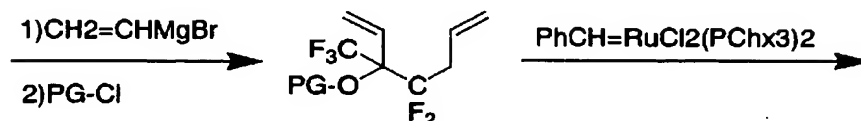
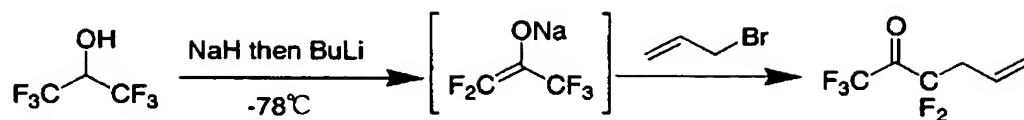


【0299】

も新規化合物であり、その具体的な合成例としては以下のものである。

【0300】

【化 8 6】



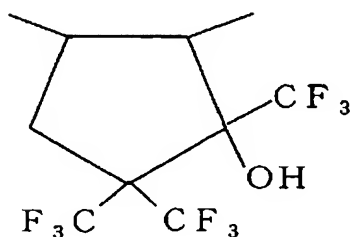
PG: EtOCH_2-
(保護基)

【0301】

またさらに

【0302】

【化 8 7】

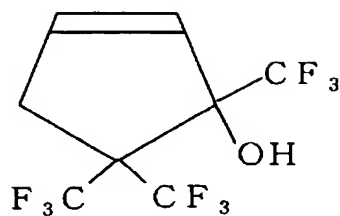


【0303】

の構造単位を形成することのできる単量体:

【0304】

【化 88】

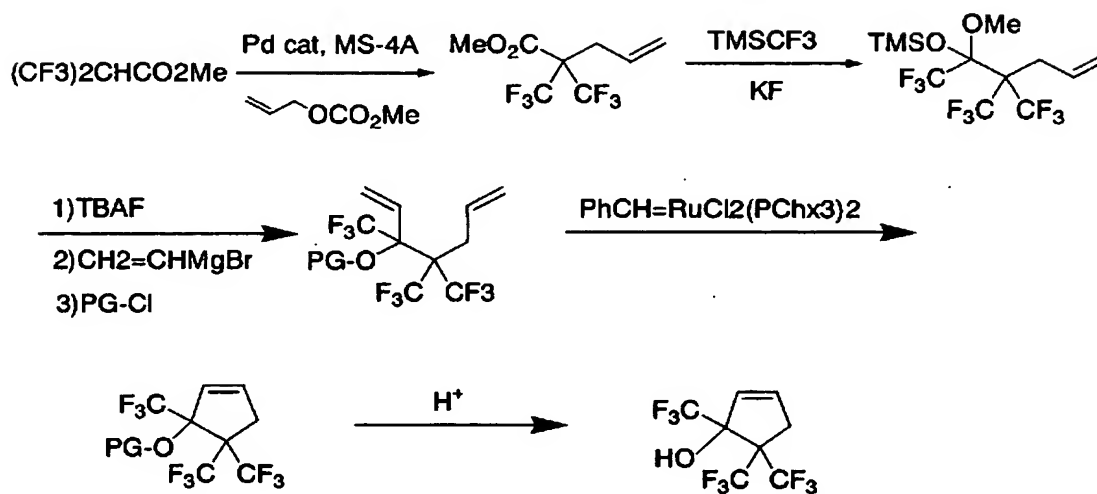


【0305】

も新規化合物であり、その具体的な合成例としては以下のものである。

【0306】

【化 89】



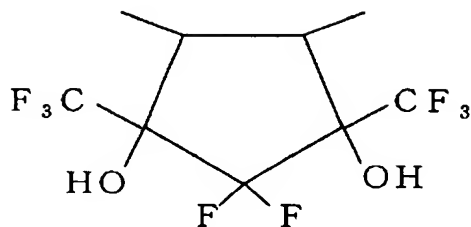
Pd cat: Pd2(DBA)3-DPPE, PG-:EtOCH2-

【0307】

また、

【0308】

【化90】

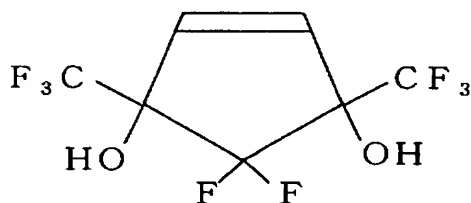


【0309】

の構造単位を形成することのできる単量体:

【0310】

【化91】

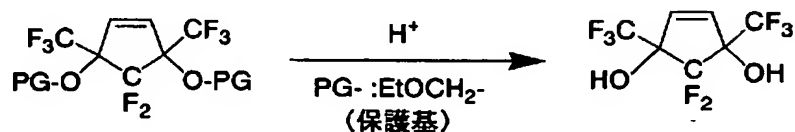
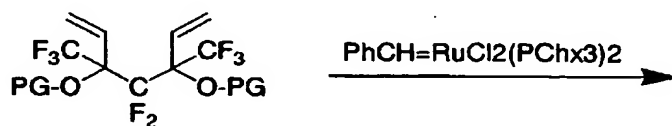
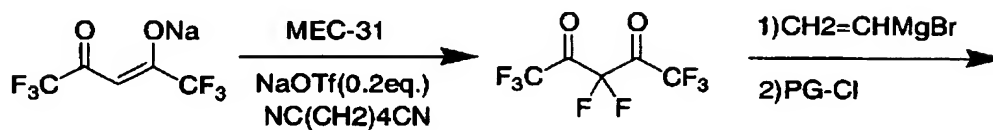


【0311】

も新規化合物であり、その具体的な合成例としては以下のものである。

【0312】

【化92】

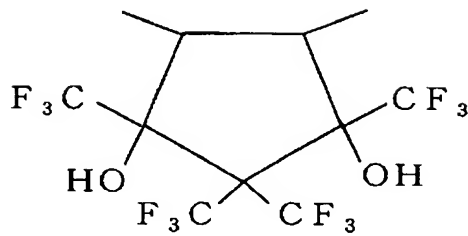


【0313】

また、

【0314】

【化93】

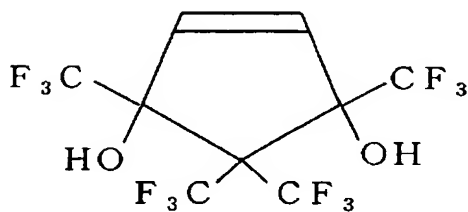


【0315】

の構造単位を形成することのできる単量体:

【0316】

【化94】

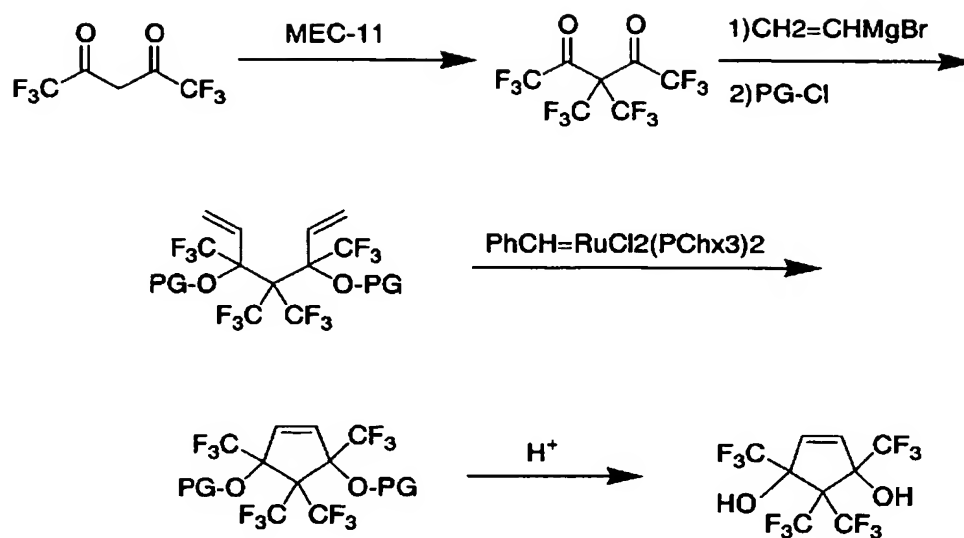


【0317】

も新規化合物であり、その具体的な合成例としては以下のものである。

【0318】

【化 9 5】

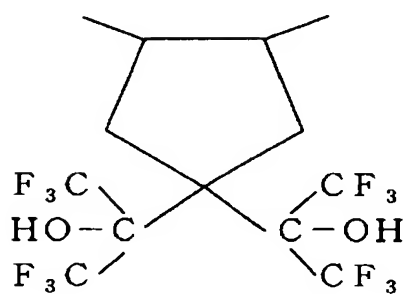


【0 3 1 9】

また、

【0 3 2 0】

【化 9 6】

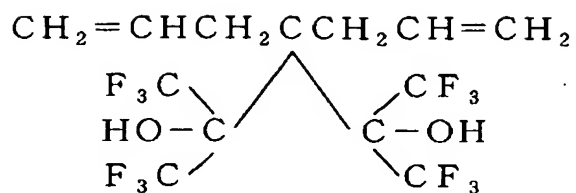


【0 3 2 1】

の構造単位を形成するには、

【0 3 2 2】

【化 9 7】



【0323】

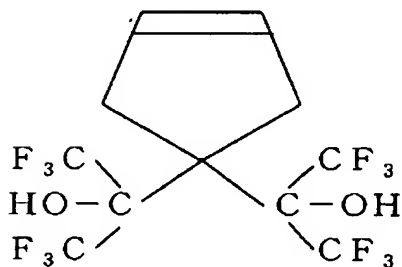
のジエン化合物の環化重合によって得られる。

【0324】

またさらに新規な単量体：

【0325】

【化 9 8】

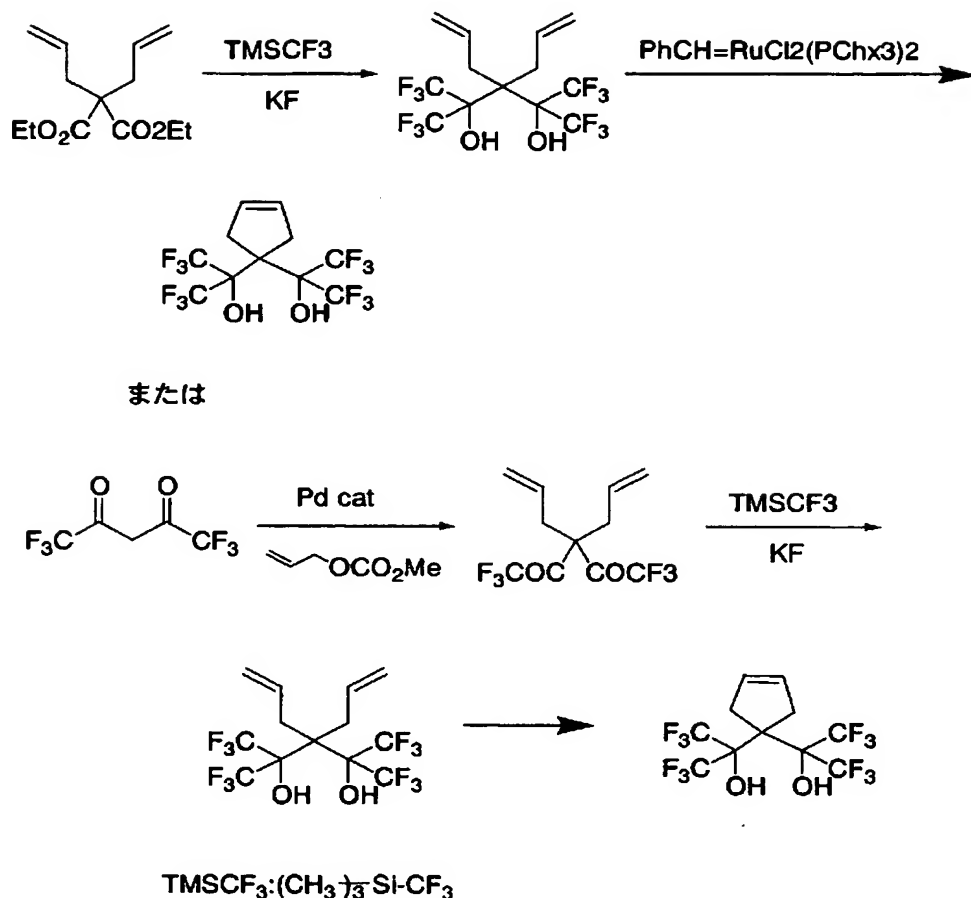


【0326】

の（共）重合によっても得られ、その具体的合成例としては以下のものである。

【0327】

【化 9】



【0328】

本発明のフォトレジスト組成物におけるOH基を有する含フッ素重合体は、前述の(数式1)を満たす脂肪族単環構造、式(50)～(52)の構造を含む脂肪族単環構造または式(53)～(54)の単環構造(以上を合わせて「構造単位M3」という)のうちの少なくとも1種を有するものが好ましく、また、これらOH基を有する単環構造の構造単位M3のみからなる単独重合体、またはこれらの構造単位M3と共重合可能な構造単位(前述のM1、Nなど)との共重合体である。

【0329】

具体的には、式(60)：



(式中、M3は前記(数式1)または(数式2)を満たす脂肪族単環構造の繰り

返し単位、式(50)～(52)の構造を含む脂肪族単環構造および式(53)～(54)の単環構造から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位；N3は構造単位M3と共重合可能な単量体に由来する構造単位)であり、構造単位M3を0～100モル%、構造単位N3を0～99.9モル%含む数平均分子量500～1000000の含フッ素重合体であることが好ましい。

【0330】

共重合成分N3は任意成分であり、構造単位M3と共重合し得る単量体であれば特に限定されず、目的とする含フッ素重合体の要求特性などに応じて適宜選択すればよい。

【0331】

なかでも、N3は前述の新規な含フッ素重合体(Ma)中の構造単位M1(炭素数2または3のエチレン性単量体であって少なくとも1個のフッ素原子を有する単量体に由来する構造単位)であることが好ましく、前述の構造単位M1の好ましい例示が同様に好ましくあげられる。これらの構造単位により透明性、ドライエッチ耐性により優れた重合体を得られ、フォトレジスト用ポリマーとして好ましい。

【0332】

構造単位N3としては、たとえば本発明の第一(主鎖に脂肪族単環構造を有する含フッ素重合体)で説明した構造単位N、N1の構造単位と同様な具体例(構造単位Nの①、②に示した具体例、N1の具体例)が同様に好ましくあげられる。

【0333】

本発明のフォトレジスト用組成物に用いる含フッ素重合体において、構造単位M3と構造単位N3の組み合わせや組成比率は、上記の例示から目的とする用途、物性(特にガラス転移点、硬度など)、機能(透明性、屈折率)などによって種々選択できる。

【0334】

本発明のフォトレジスト用組成物に用いる含フッ素重合体の1つは、構造単位M3を必須成分として含むものであり、環状の構造単位上にOH基およびフッ素

原子が導入できるため、構造単位M3自体で屈折率を低く維持し、透明性を付与する機能とヒドロキシル基の溶剤溶解性、アルカリ水溶液（現像液）可溶性、基材密着性、架橋性などを付与できる機能を併せもつという特徴をもつ。また加えて環状の構造単位であるためドライエッチ耐性も良好となる。したがって本発明の含フッ素重合体は、構造単位M3を多く含む組成、極端には構造単位M3のみ（100モル%）からなる重合体であっても透明性やドライエッチ耐性を維持できる。

【0335】

またさらに、本発明の構造単位M3と共重合可能な単量体の構造単位N3とからなる共重合体の場合、構造単位N3を前述の例示から選択することによって、さらに高ガラス転移点や高透明性（特に真空紫外領域）、高ドライエッチ耐性の含フッ素重合体とすることができる。

【0336】

構造単位M3と構造単位N3との共重合体において、構造単位M3の含有比率は、含フッ素重合体を構成する全単量体に対し0.1モル%以上であればよい。含フッ素重合体にアルカリ溶液（現像液）可溶性を付与するためには構造単位M3の含有比率は10モル%以上、好ましくは20モル%以上、さらには30モル%以上含有することが好ましい。上限は100モル%（以下）である。

【0337】

本発明のフォトレジスト用組成物に用いる含フッ素重合体は、構成単位M3の比率を増やしても、透明性やドライエッチ耐性が低下しないため、レジスト用途において特に好ましいものである。

【0338】

また上記用途など透明性を必要とする場合、構造単位M3と構造単位N3の組合せが非晶性となり得る組合せと組成を有する含フッ素重合体であることが好ましい。

【0339】

本発明のフォトレジスト用組成物に用いる含フッ素重合体の分子量は、たとえば数平均分子量において500～1000000の範囲から選択できるが、好ま

しくは1000~500000、特に2000から200000の範囲から選ばれるものが好ましい。

【0340】

分子量が低すぎると、機械的物性が不十分となりやすく、レジスト被膜が強度不足となりやすい。分子量が高すぎると、溶剤溶解性が悪くなったり、特に薄膜形成時に成膜性やレベリング性が悪くなりやすい。コーティング用途としては、最も好ましくは数平均分子量が5000から100000の範囲から選ばれるものである。

【0341】

透明性に関しては、波長200nm以下の真空紫外領域での透明なものが好ましく、例えば、157nmの吸光度係数で $3.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下、好ましくは $2.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下、特に好ましくは $1.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下であり、これらの含フッ素重合体がF₂レジスト用ベースポリマーとして好ましい。

【0342】

またさらに含フッ素重合体は、汎用溶剤に可溶であることが好ましく、たとえばケトン系溶剤、酢酸エステル系溶剤、アルコール系溶剤、芳香族系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、グリコールエステル系溶剤の少なくとも1種に可溶または上記汎用溶剤を少なくとも1種含む混合溶剤に可溶であることが好ましい。

【0343】

本発明のフォトレジスト用組成物に用いる含フッ素重合体は、構造単位M3を形成することができる単量体、例えばOH基を有する脂肪族単環構造を含む不飽和化合物を単独重合することにより、あるいはOH基を有するエチレン性のジエンモノマーを環化（共）重合することにより、またさらには構造単位M3を形成することができる単量体と構造単位N3として共重合成分となる単量体とを公知の方法で（共）重合することなどで得られる。重合方法はラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などが利用できる。なかでも本発明のOH基含有含フッ素重合体を得るために例示した各単量体はラジカル重合性が良好で、さらに組成や分子量などの品質のコントロールがしやすい点、工業化しやすい点でラジカル重合が好ましく用いられる。

【0344】

ラジカル重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機または無機ラジカル重合開始剤、熱、光、あるいは電離放射線などによって開始される。重合の形態も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また、分子量は重合に用いる単量体の濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度などによって制御される。共重合体組成は仕込み単量体の単量体組成により制御可能である。

【0345】

またさらに本発明のフォトレジスト用組成物に用いる含フッ素重合体の一部または全部のOH基を酸で反応させることでOH基に変化させられる保護基で保護したものであっても良い。それによって、光酸発生剤から発生する酸によって保護基がOH基に変化して、ポジ型のレジストとして動作させることができる。

【0346】

すなわち本発明は、(A-4) OH基含有含フッ素重合体のOH基を酸と反応してOH基に変化させることができる保護基で前記OH基が保護された官能基を有する含フッ素重合体、

(B) 光酸発生剤、および

(C) 溶剤

からなる組成物であって、

含フッ素重合体(A-4)が、前記含フッ素重合体(A-2)、(A-3)および(A-5)のいずれかの含フッ素重合体の脂肪族単環構造の繰り返し単位に含有されるOH基を上記保護基で保護した官能基を有する含フッ素重合体であるフォトレジスト用組成物にも関する。

【0347】

保護基として用いられる酸解離性基の具体例としては、

【0348】

—OCH₂OC₂H₅が好ましい。

【0355】

OH基のみを有する含フッ素重合体は、それ自体、公知の架橋剤と組合わせてネガ型のレジストとして利用できる。

【0356】

またさらにポジ型レジストでの利用の場合も、OH基を他の酸解離性基、たとえば酸の作用によりCOOH基に変化するような官能基と共存させて、現像液に対する溶解性、溶解速度を調整でき、解像度を向上させることができる。

【0357】

また、含フッ素重合体中へのOH基やCOOH基の導入により、基材との密着性を改善できる点でも好ましい。

【0358】

本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物において、光酸発生剤（B）は、その物質自体にまたはその物質を含むレジスト組成物に放射線を照射することによって、酸またはカチオンを発生する化合物である。2種以上の混合物として用いることもできる。

【0359】

光酸発生剤（B）としては、たとえば有機ハロゲン化合物、スルホン酸エステル、オニウム塩、ジアゾニウム塩、ジスルホン化合物等の公知の化合物、およびこれらの混合物があげられる。

【0360】

具体的には、たとえばトリス（トリクロロメチル）—s—トリアジン、トリス（トリブロモメチル）—s—トリアジン、トリス（ジブロモメチル）—s—トリアジン、2，4—ビス（トリブロモメチル）—6—p—メトキシフェニル—s—トリアジンなどのハロアルキル基含有s—トリアジン誘導体、1，2，3，4—テトラブロモブタン、1，1，2，2—テトラブロモエタン、四臭化炭素、ヨードホルムなどのハロゲン置換パラフィン系炭化水素類、ヘキサブロモシクロヘキサン、ヘキサクロロシクロヘキサン、ヘキサブロモシクロドデカンなどのハロゲン置換シクロパラフィン系炭化水素類、ビス（トリクロロメチル）ベンゼン、ビ

ス（トリブロモメチル）ベンゼンなどのハロアルキル基含有ベンゼン誘導体、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリクロロメチルフェニルスルホン等のハロアルキル基含有スルホン化合物類、2, 3-ジブロモスルホランなどのハロゲン含有スルホラン化合物類、トリス（2, 3-ジブロモプロピル）イソシアヌレートなどのハロアルキル基含有イソシアヌレート類、トリフェニルスルホニウムクロライド、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネートなどのスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネートなどのヨードニウム塩、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸フェニル、1, 2, 3-トリス（p-トルエンスルホンイルオキシ）ベンゼン、p-トルエンスルホン酸ベンゾインエステル、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸ブチル、1, 2, 3-トリス（メタンスルホンイルオキシ）ベンゼン、メタンスルホン酸フェニル、メタンスルホン酸ベンゾインエステル、トリフルオロメタンスルホン酸メチル、トリフルオロメタンスルホン酸エチル、トリフルオロメタンスルホン酸ブチル、1, 2, 3-トリス（トリフルオロメタンスルホンイルオキシ）ベンゼン、トリフルオロメタンスルホン酸フェニル、トリフルオロメタンスルホン酸ベンゾインエステルなどのスルホン酸エステル類、ジフェニルジスルホンなどのジスルホン類、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2, 4-ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル（2-メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル（3-メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル（4-メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル

(2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル
- (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル
- (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホ
ニル- (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスル
ホニル- (3-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルス
ルホニル- (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチル
スルホニル- (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチ
ルスルホニル- (3-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペン
チルスルホニル- (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘ
キシルスルホニル- (2-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘ
キシルスルホニル- (3-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘ
キシルスルホニル- (4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペ
ンチルスルホニル- (2-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペ
ンチルスルホニル- (3-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペ
ンチルスルホニル- (4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘ
キシルスルホニル- (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタ
ン、シクロヘキシルスルホニル- (3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル
) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (4-トリフルオロメチルフェニ
ルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (2-トリフルオロ
メチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (3-
トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホ
ニル- (4-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘ
キシルスルホニル- (2-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメ
タン、シクロヘキシルスルホニル- (3-トリフルオロメトキシフェニルスルホ
ニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (4-トリフルオロメトキシ
フェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (2-トリフ
ルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル
- (3-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペン
チルスルホニル- (4-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタ

ン、シクロヘキシルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、2, 4-ジメチルフェニルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、2, 4-ジメチルフェニルスルホニル (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (3-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタンなどのスルホンジアジド類、o-ニトロベンジル-p-トルエンスルホネートなどのo-ニトロベンジルエステル類、N, N'-ジ (フェニルスルホニル) ヒドラジドなどのスルホンヒドラジド類などがあげられる。

【0361】

光酸発生剤としては、発生する酸がスルホン酸、スルフェン酸、スルフィン酸

のいずれかである化合物が好ましい。具体的には、トリフェニルスルホニウム p-
ートルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウム p-ートルエンスルホネートな
どのオニウムのスルホン酸塩、p-ートルエンスルホン酸フェニル、1, 2, 3-
トリス (p-ートルエンスルホニルオキシ) ベンゼンなどのスルホン酸エステル類
、ジフェニルジスルホンなどのジスルホン類、ビス (フェニルスルホニル) ジア
ゾメタン、ビス (2, 4-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シ
クロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (2-
メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (3-
メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (4-
メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル-
 (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル-
 (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル-
 (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホ
ニル- (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスル
ホニル- (3-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルス
ルホニル- (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチル
スルホニル- (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチ
ルスルホニル- (3-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペン
チルスルホニル- (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘ
キシルスルホニル- (2-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘ
キシルスルホニル- (3-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘ
キシルスルホニル- (4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペ
ンチルスルホニル- (2-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペ
ンチルスルホニル- (3-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペ
ンチルスルホニル- (4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘ
キシルスルホニル- (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタ
ン、シクロヘキシルスルホニル- (3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル
) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (4-トリフルオロメチルフェニ
ルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (2-トリフルオロ

メチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (4-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (3-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (4-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (3-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (4-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、2, 4-ジメチルフェ

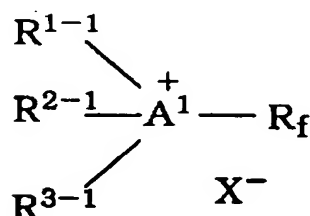
ニルスルホニル- (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、2, 4-ジメチルフェニルスルホニル- (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル- (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル- (3-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル- (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタンなどのスルホンジアジド類、o-ニトロベンジル-p-トルエンスルホネートなどのo-ニトロベンジルエステル類などがあげられるが、特にスルホンジアジド類が好ましい。

【0362】

さらに上記例示に加えて、フッ素原子を含有するオニウム塩型の光酸発生剤も利用でき、たとえば式：

【0363】

【化103】



【0364】

(式中、 A^1 はヨウ素、硫黄、セレン、テルル、窒素またはリンから選ばれる元素であり；

A^1 がヨウ素の場合は、 R^{2-1} および R^{3-1} は存在せず、 R^{1-1} は炭素数1～15のアルキル基または炭素数6～15のアリール基であり；

A^1 が硫黄、セレンまたはテルルの場合は、 R^{3-1} は存在せず、 R^{1-1} および R^{2-1} はそれぞれ独立して、炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数2～30のジアルキルアミノ基、炭素数7～35のアルキルアリールアミノ基または炭素数12～40のジアリールアミノ基であり、 R^{1-1} と R^{2-1} は互いに結合して環を形成していてもよい；

A^1 が窒素またはリンの場合は、 R^{1-1} 、 R^{2-1} および R^{3-1} はそれぞれ独立して、

炭素数 1 ～ 15 のアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、炭素数 2 ～ 30 のジアルキルアミノ基、炭素数 7 ～ 35 のアルキルアリールアミノ基または炭素数 12 ～ 40 のジアリールアミノ基であり、 R^{1-1} と R^{2-1} と R^{3-1} はそれぞれ互いに結合して 1 つ以上の環を形成してもよく、または R^{3-1} は存在せず、 R^{1-1} と R^{2-1} が結合して A1 を含む芳香族環を形成してもよい；

ただし、前記アルキル基、ジアルキルアミノ基のアルキル基およびアルキルアリールアミノ基のアルキル基は、アリール基、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはケイ素原子で置換されていてもよく分岐していてもよく環を形成していてもよく、前記アリール基、アルキルアリールアミノ基のアリール基およびジアリールアミノ基のアリール基は、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、アミド基、シアノ基、アルカノイル基、アロイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基またはアシルオキシ基で置換されていてもよい；

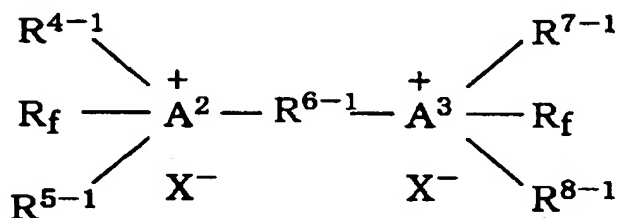
R_f は分岐していてもよく環を形成していてもよい炭素数 1 ～ 15 のペルフルオロアルキル基または該ペルフルオロアルキル基のフッ素の一部が水素で置換されたものであり；

X⁻ はブレンステッド酸の共役塩基である) で表されるフルオロアルキルオニウム塩

または式：

【0365】

【化104】



【0366】

(式中、 A^2 および A^3 は同じかまたは異なり、いずれもヨウ素、硫黄、セレン、テルル、窒素またはリンから選ばれる元素であり；

A²またはA³がヨウ素の場合は、R⁴⁻¹、R⁵⁻¹、R⁷⁻¹およびR⁸⁻¹は存在せず；
A²またはA³が硫黄、セレンまたはテルルの場合は、R⁵⁻¹およびR⁸⁻¹は存在せず、R⁴⁻¹およびR⁷⁻¹はそれぞれ独立して、炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数2～30のジアルキルアミノ基、炭素数7～35のアルキルアリールアミノ基または炭素数12～40のジアリールアミノ基であり；

A²またはA³が窒素またはリンの場合は、R⁴⁻¹、R⁵⁻¹、R⁷⁻¹およびR⁸⁻¹はそれぞれ独立して、炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数2～30のジアルキルアミノ基、炭素数7～35のアルキルアリールアミノ基または炭素数12～40のジアリールアミノ基であり、R⁴⁻¹とR⁵⁻¹、またはR⁷⁻¹とR⁸⁻¹はそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい；

ただし、前記アルキル基、ジアルキルアミノ基のアルキル基およびアルキルアリールアミノ基のアルキル基は、アリール基、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはケイ素原子で置換されていてもよく分岐していてもよく環を形成していてもよく、前記アリール基、アルキルアリールアミノ基のアリール基およびジアリールアミノ基のアリール基は、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、アミド基、シアノ基、アルカノイル基、アロイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基またはアシルオキシ基で置換されていてもよい；

R⁶⁻¹はアリール基、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはケイ素原子で置換されていてもよく分岐していてもよく環を形成していてもよい炭素数1～15のアルキレン基；

R^fは分岐していてもよく環を形成していてもよい炭素数1～15のペルフルオロアルキル基または該ペルフルオロアルキル基のフッ素の一部が水素で置換されたものであり；

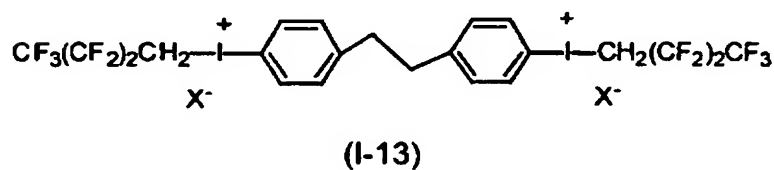
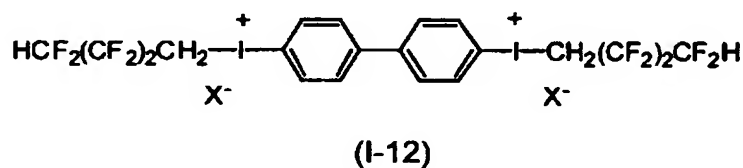
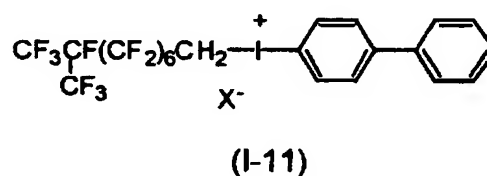
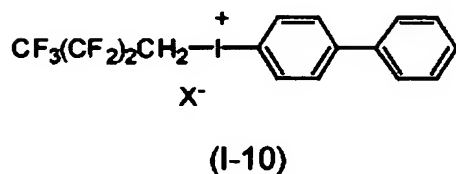
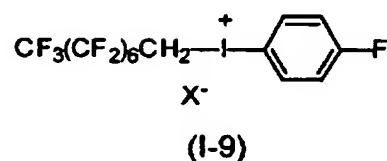
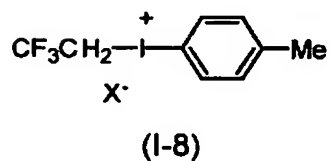
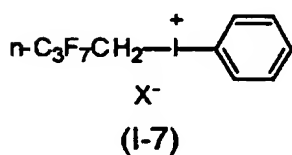
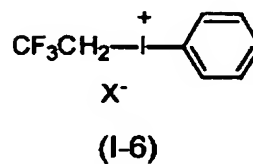
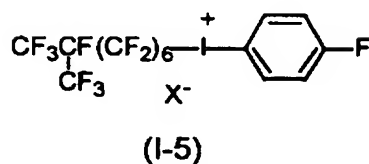
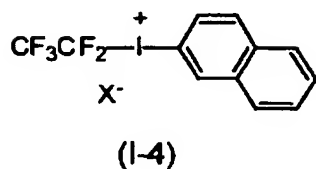
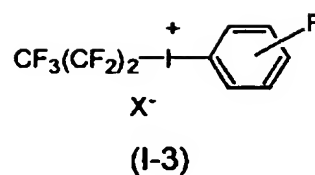
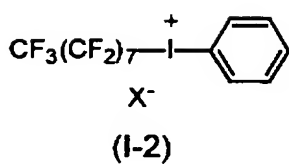
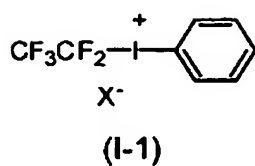
X⁻はブレンステッド酸の共役塩基である)で表されるフルオロアルキルオニウム塩型などが好ましくあげられる。

【0367】

具体例としては、中心元素がヨウ素であるフルオロアルキルオニウム塩：

【0368】

【化105】

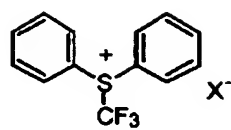


【0369】

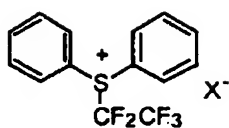
中心元素が硫黄であるフルオロアルキルオニウム塩:

【0370】

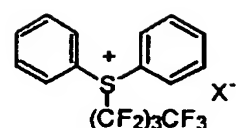
【化106】



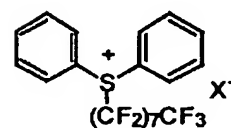
(S-1)



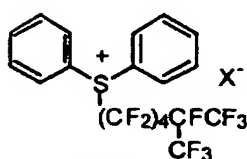
(S-2)



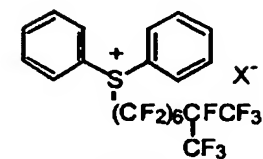
(S-3)



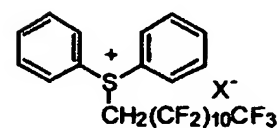
(S-4)



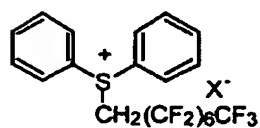
(S-5)



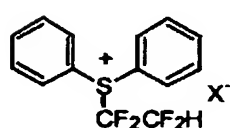
(S-6)



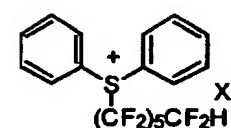
(S-7)



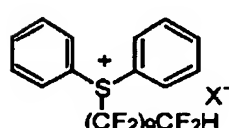
(S-8)



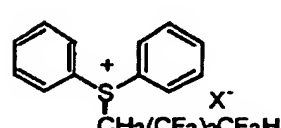
(S-9)



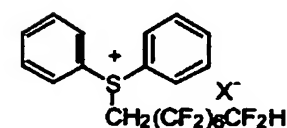
(S-10)



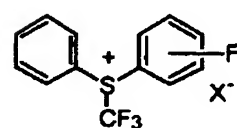
(S-11)



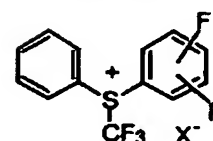
(S-12)



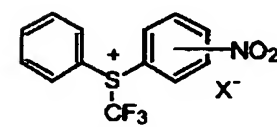
(S-13)



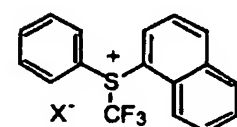
(S-14)



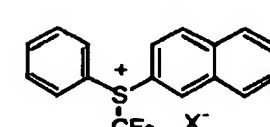
(S-15)



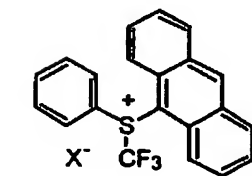
(S-16)



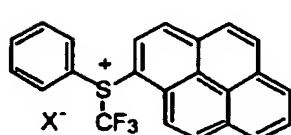
(S-17)



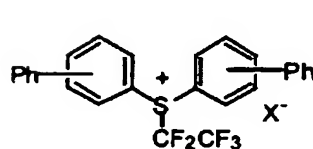
(S-18)



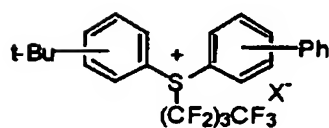
(S-19)



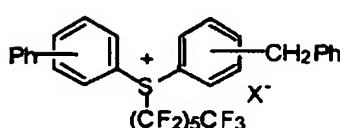
(S-20)



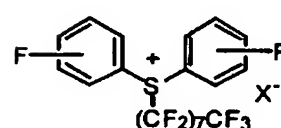
(S-21)



(S-22)



(S-23)



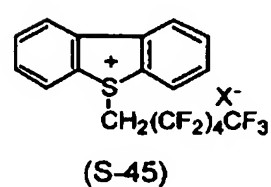
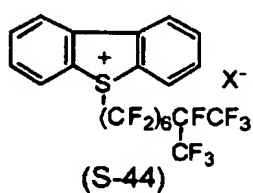
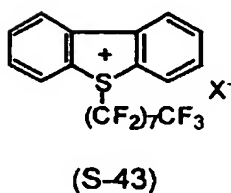
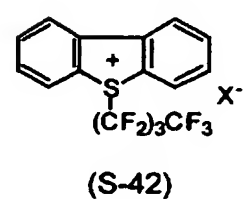
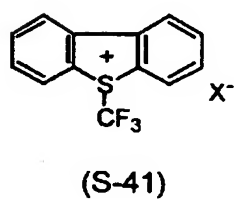
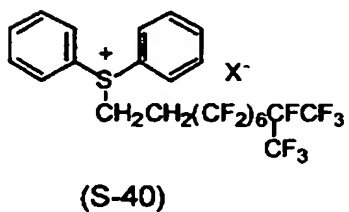
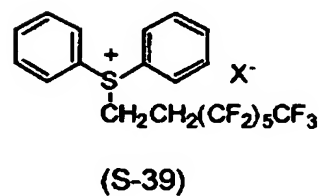
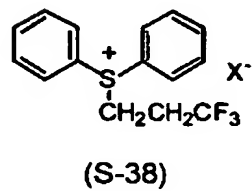
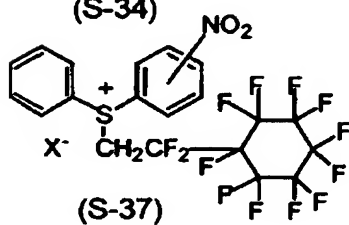
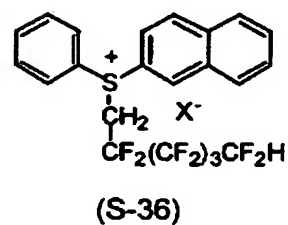
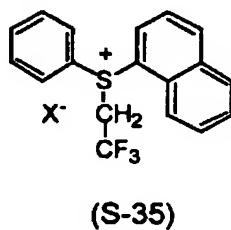
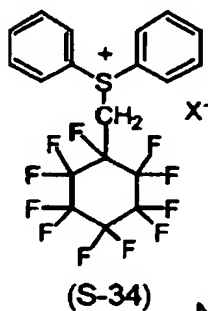
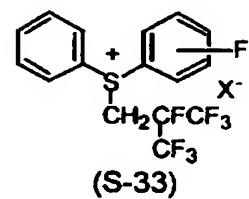
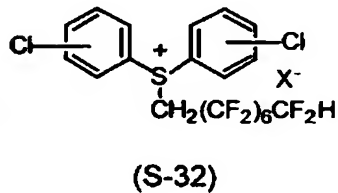
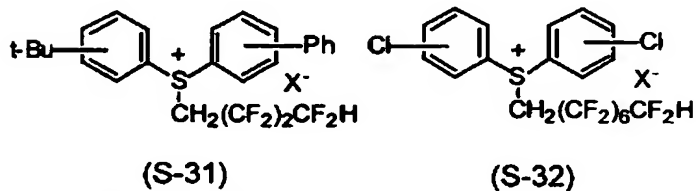
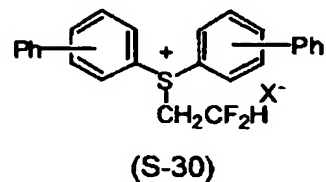
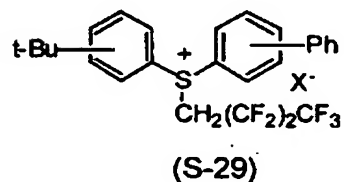
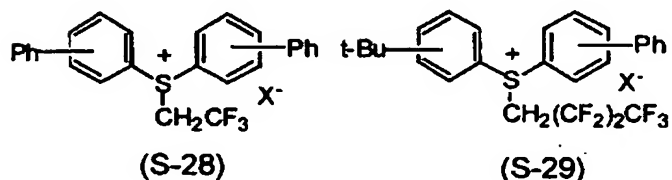
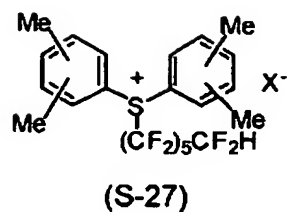
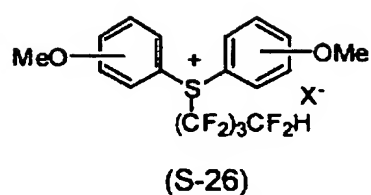
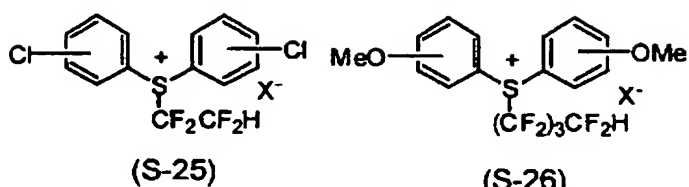
(S-24)

【 0 3 7 1 】

“ ”

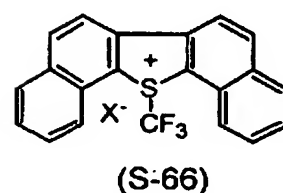
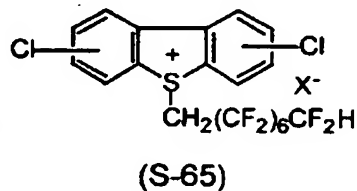
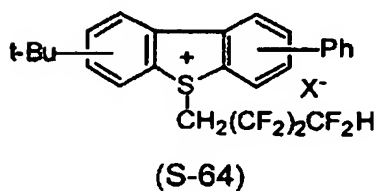
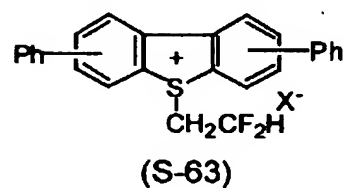
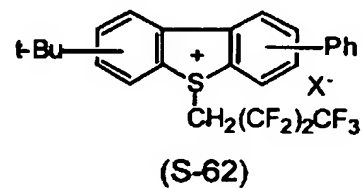
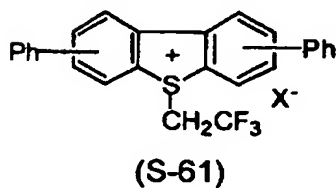
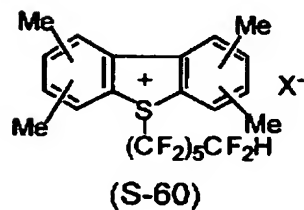
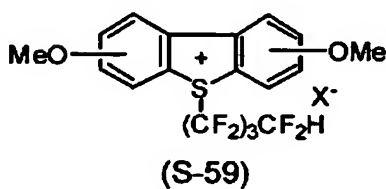
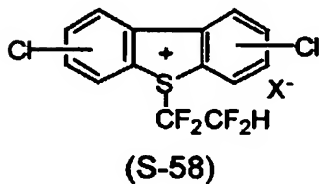
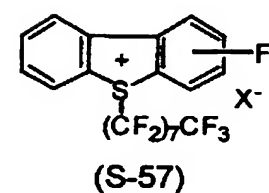
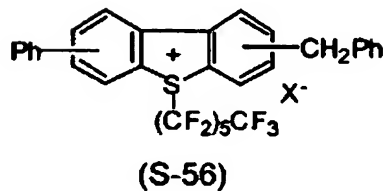
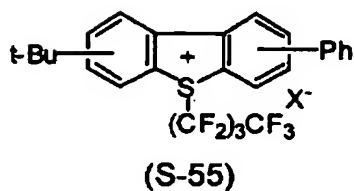
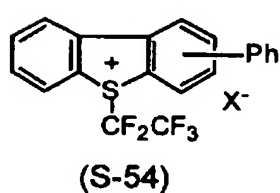
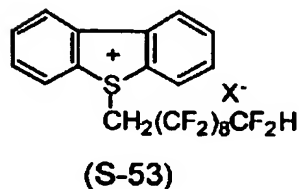
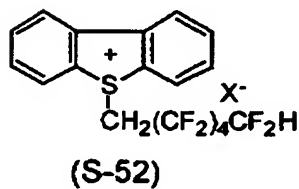
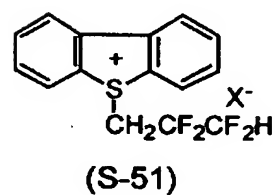
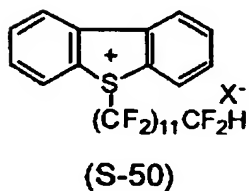
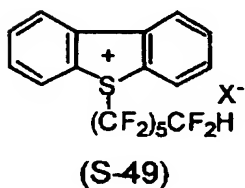
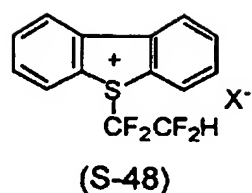
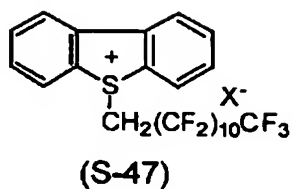
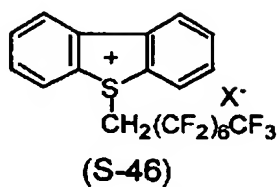
“ ”

【化 1' 0 7】



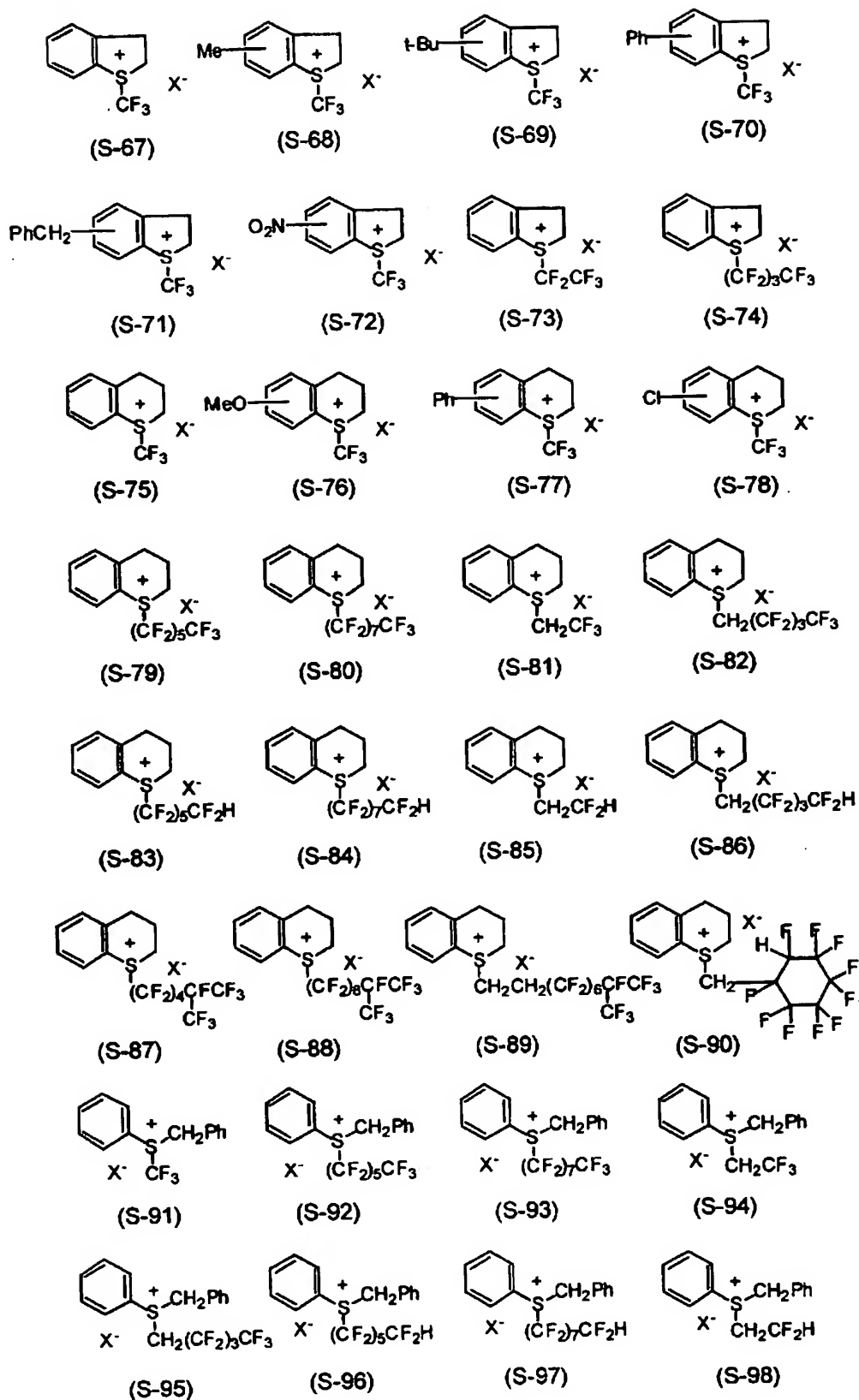
【0372】

【化108】



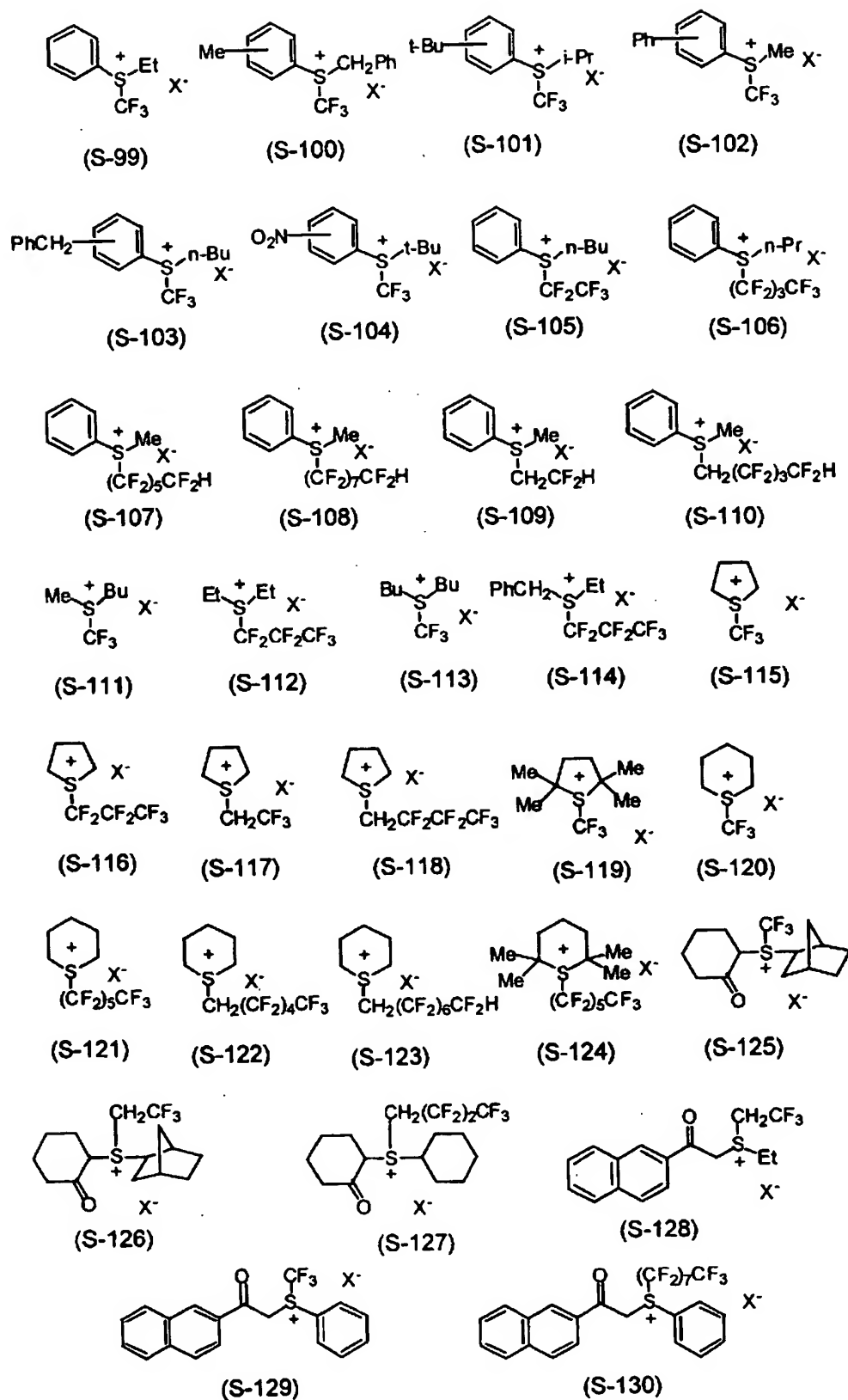
【0373】

【化109】



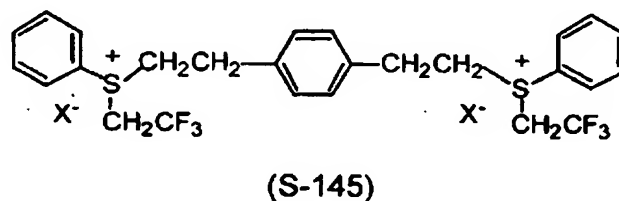
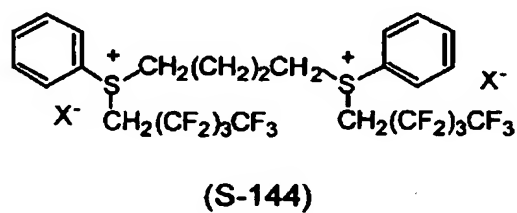
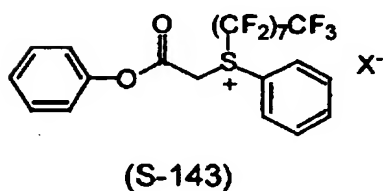
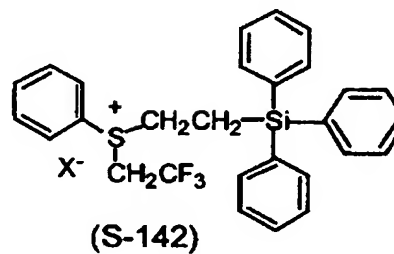
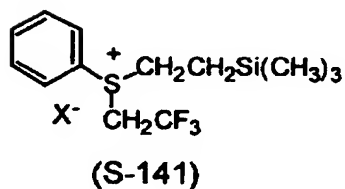
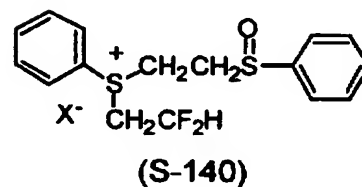
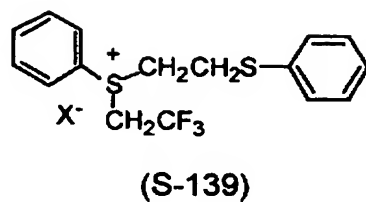
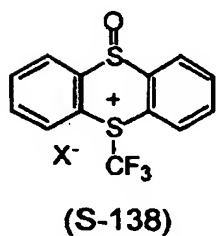
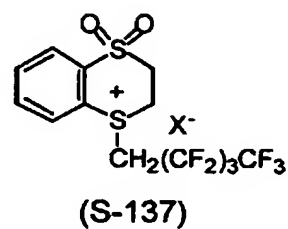
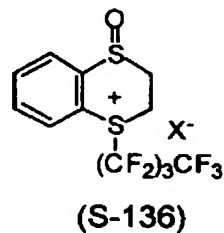
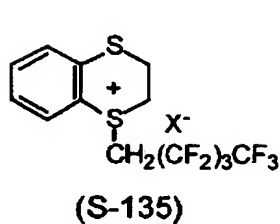
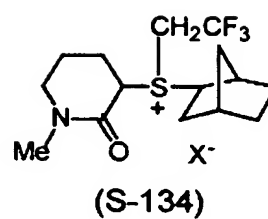
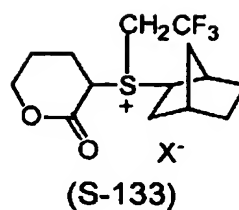
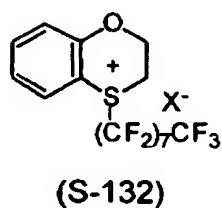
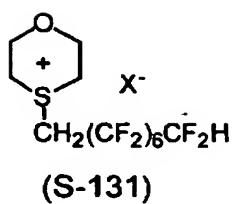
【0 3 7 4】

【化 110】



【0375】

【化111】

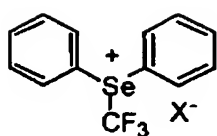


【 0 3 7 6 】

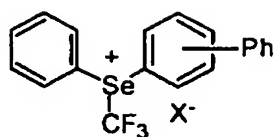
中心元素がセレンであるフルオロアルキルオニウム塩：

【 0 3 7 7 】

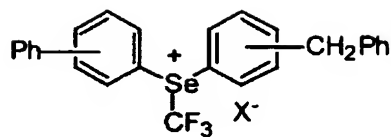
【化112】



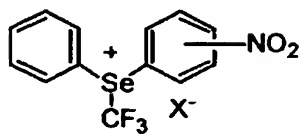
(Se-1)



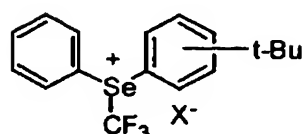
(Se-2)



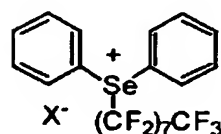
(Se-3)



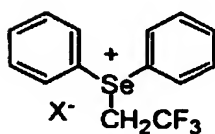
(Se-4)



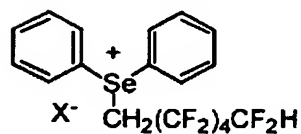
(Se-5)



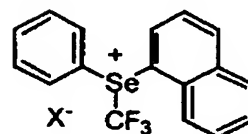
(Se-6)



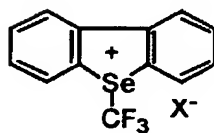
(Se-7)



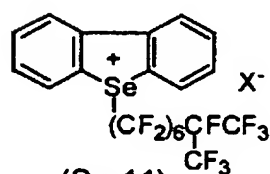
(Se-8)



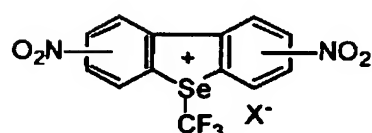
(Se-9)



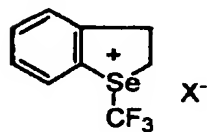
(Se-10)



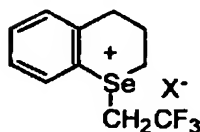
(Se-11)



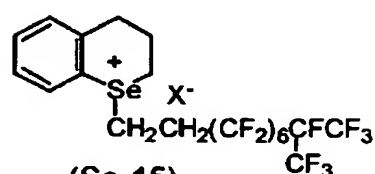
(Se-12)



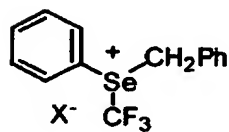
(Se-13)



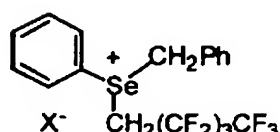
(Se-14)



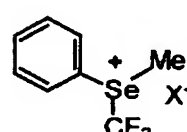
(Se-15)



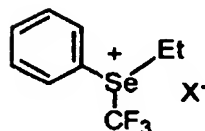
(Se-16)



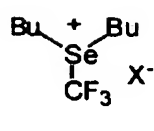
(Se-17)



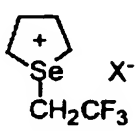
(Se-18)



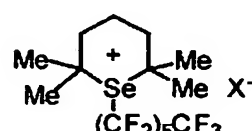
(Se-19)



(Se-20)



(Se-21)



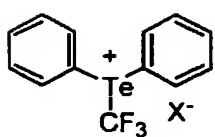
(Se-22)

【0378】

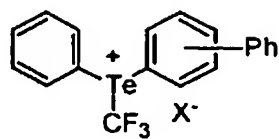
中心元素がテルルであるフルオロアルキルオニウム塩：

【0379】

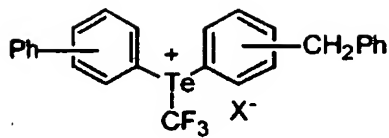
【化113】



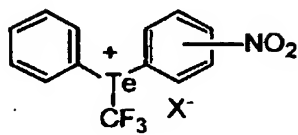
(Te-1)



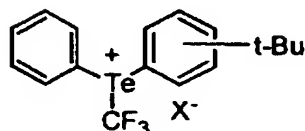
(Te-2)



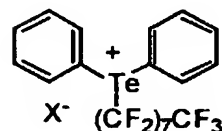
(Te-3)



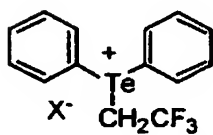
(Te-4)



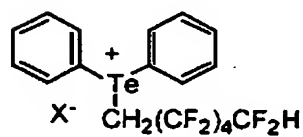
(Te-5)



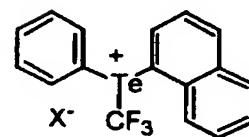
(Te-6)



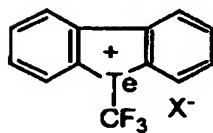
(Te-7)



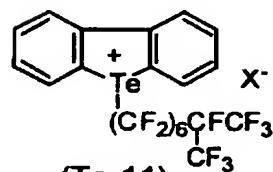
(Te-8)



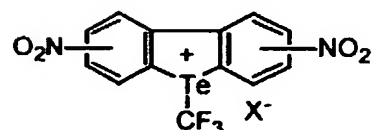
(Te-9)



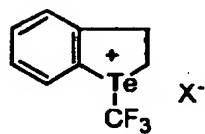
(Te-10)



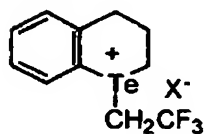
(Te-11)



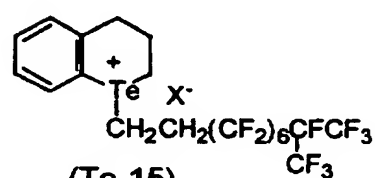
(Te-12)



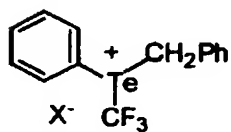
(Te-13)



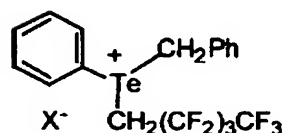
(Te-14)



(Te-15)



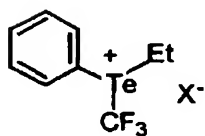
(Te-16)



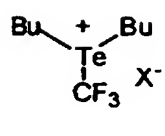
(Te-17)



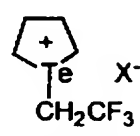
(Te-18)



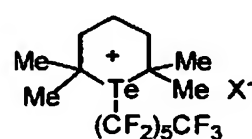
(Te-19)



(Te-20)



(Te-21)



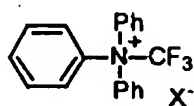
(Te-22)

【0380】

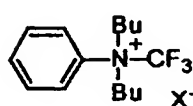
中心元素が窒素であるフルオロアルキルオニウム塩:

【0381】

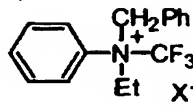
【化114】



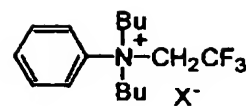
(N-1)



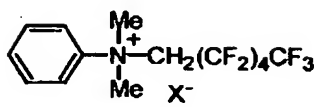
(N-2)



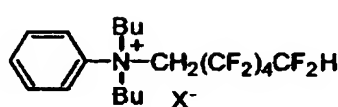
(N-3)



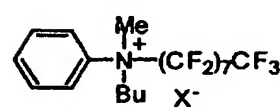
(N-4)



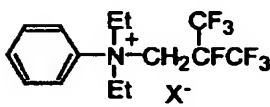
(N-5)



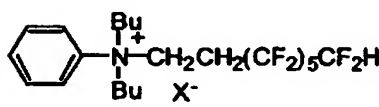
(N-6)



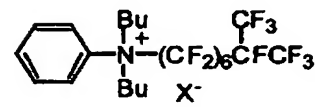
(N-7)



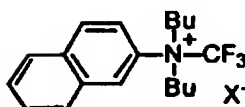
(N-8)



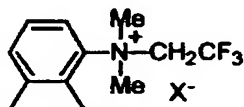
(N-9)



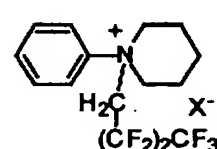
(N-10)



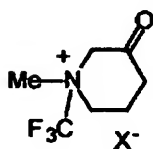
(N-11)



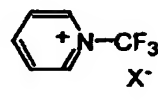
(N-12)



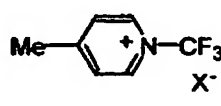
(N-13)



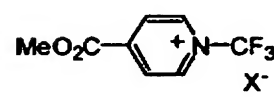
(N-14)



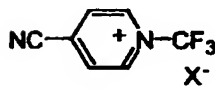
(N-15)



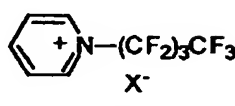
(N-16)



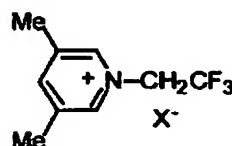
(N-17)



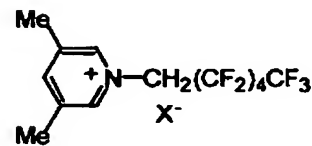
(N-18)



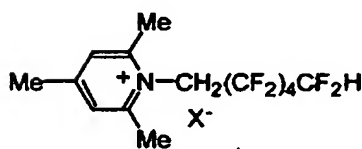
(N-19)



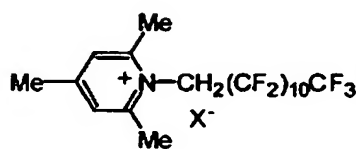
(N-20)



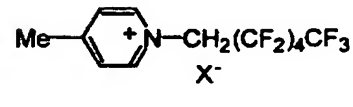
(N-21)



(N-22)



(N-23)



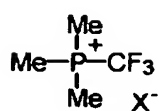
(N-24)

【 0 3 8 2 】

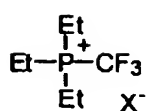
中心元素がリンであるフルオロアルキルオニウム塩：

【 0 3 8 3 】

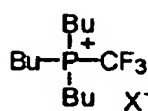
【化 115】



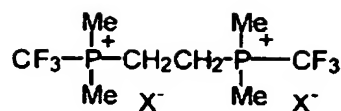
(P-1)



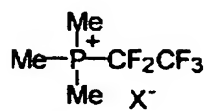
(P-2)



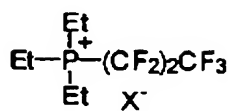
(P-3)



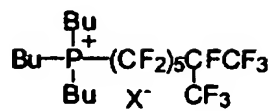
(P-4)



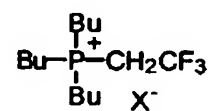
(P-5)



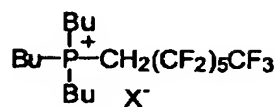
(P-6)



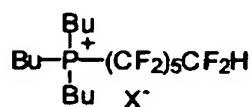
(P-7)



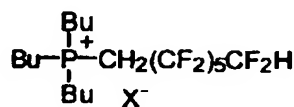
(P-8)



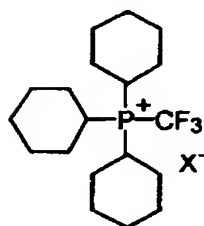
(P-9)



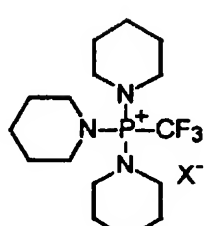
(P-10)



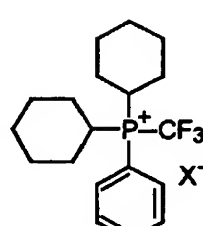
(P-11)



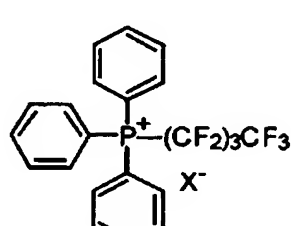
(P-12)



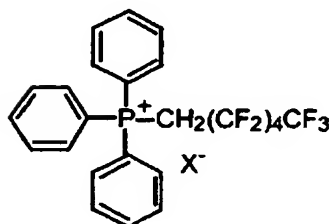
(P-13)



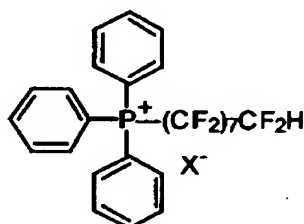
(P-14)



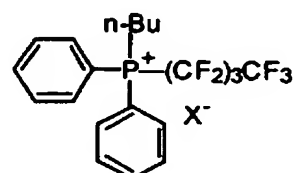
(P-15)



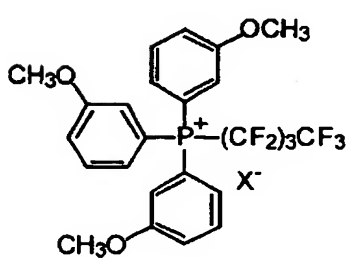
(P-16)



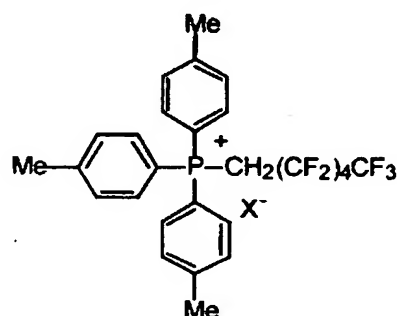
(P-17)



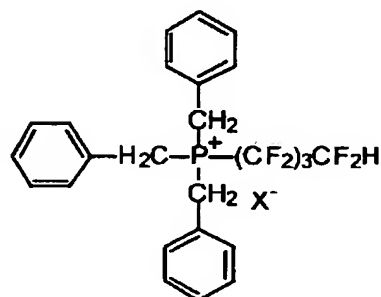
(P-18)



(P-19)



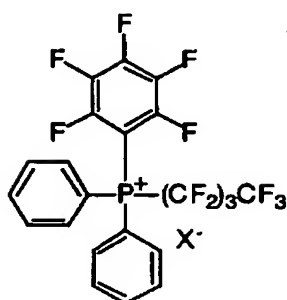
(P-20)



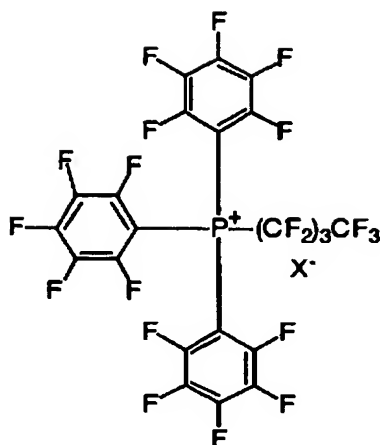
(P-21)

【0384】

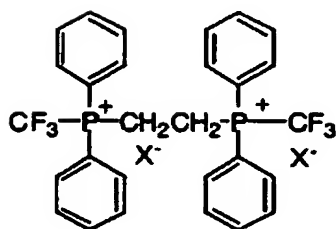
【化116】



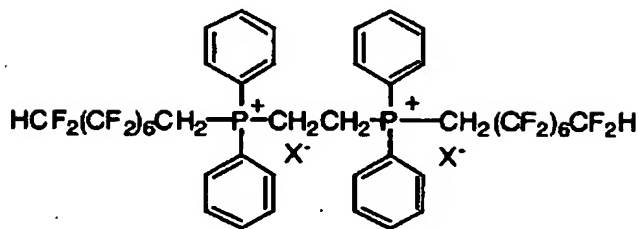
(P-22)



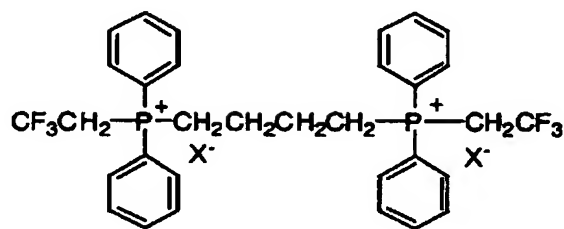
(P-23)



(P-24)



(P-25)



(P-26)

【0385】

これらの例示のフルオロアルキルオニウム塩におけるX⁻は、ブレンステッド酸の共役塩基である。ブレンステッド酸としては、トリフルオロメタンスルホン酸、テトラフルオロエタンスルホン酸、ペルフルオロブタンスルホン酸、ペルフルオロペンタンスルホン酸、ペルフルオロヘキサンスルホン酸、ペルフルオロオ

クタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸などのフルオロアルキルスルホン酸のほか、メタンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、硫酸、フルオロスルホン酸、クロロスルホン酸、 HBF_4 、 HSbF_6 、 HPF_6 、 HSbCl_5F 、 HSbCl_6 、 HAsF_6 、 HBCl_3F 、 HAlCl_4 などがあげられるが、これらに限定されるわけではない。特に、強酸であり、フッ化水素や塩化水素を発生しないという点から、フルオロアルキルスルホン酸が好ましい。

【0386】

これら含フッ素アルキル基を有するオニウム塩は、それ自体真空紫外領域での透明性が高い点で好ましく、また一方では本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物における酸反応性基を有する含フッ素重合体との相溶性が良好となる点で好ましい。

【0387】

本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物における光酸発生剤の含有量は、酸反応性基を有する含フッ素重合体100重量部に対して0.1～30重量部が好ましく、さらには0.2～20重量部が好ましく、最も好ましくは0.5～10重量部である。

【0388】

光酸発生剤の含有量が0.1重量部より少なくなると、感度が低くなり、30重量部より多く使用すると光酸発生剤の光を吸収する量が多くなり、光が基板まで十分に届かなくなって、解像度が低下しやすくなる。

【0389】

また本発明のフォトレジスト組成物には、上記の光酸発生剤から生じた酸に対して塩基として作用できる有機塩基を添加してもよい。

【0390】

有機塩基の添加目的は、露光からPEBまでの間に光酸発生剤から発生した酸が移動してレジストパターンが寸法変動を起こすのを防ぐためである。したがって、上記のごとき光酸発生剤から生じた酸を中和しうる化合物であれば、特に限定されないが、塩基として無機化合物を用いると、パターン形成後、レジストを

除去した後に微量の残査が生じ、悪影響を与えることから、有機塩基が好ましい。有機塩基とは、含窒素化合物から選ばれる有機アミン化合物であり、具体的には、ピリミジン、2-アミノピリミジン、4-アミノピリミジン、5-アミノピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、2, 5-ジアミノピリミジン、4, 5-ジアミノピリミジン、4, 6-ジアミノピリミジン、2, 4, 5-トリアミノピリミジン、2, 4, 6-トリアミノピリミジン、4, 5, 6-トリアミノピリミジン、2, 4, 5, 6-テトラアミノピリミジン、2-ヒドロキシピリミジン、4-ヒドロキシピリミジン、5-ヒドロキシピリミジン、2, 4-ジヒドロキシピリミジン、2, 5-ジヒドロキシピリミジン、4, 5-ジヒドロキシピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2, 4, 5-トリヒドロキシピリミジン、2, 4, 6-トリヒドロキシピリミジン、4, 5, 6-トリヒドロキシピリミジン、2, 4, 5, 6-テトラヒドロキシピリミジン、2-アミノ-4-ヒドロキシピリミジン、2-アミノ-5-ヒドロキシピリミジン、2-アミノ-4, 5-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジヒドロキシピリミジン、4-アミノ-2, 5-ジヒドロキシピリミジン、4-アミノ-2, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノ-4-メチルピリミジン、2-アミノ-5-メチルピリミジン、2-アミノ-4, 5-ジメチルピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジメチルピリミジン、4-アミノ-2, 5-ジメチルピリミジン、4-アミノ-2, 6-ジメチルピリミジン、2-アミノ-4-メトキシピリミジン、2-アミノ-5-メトキシピリミジン、2-アミノ-4, 5-ジメトキシピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジメトキシピリミジン、4-アミノ-2, 5-ジメトキシピリミジン、4-アミノ-2, 6-ジメトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-メチルピリミジン、2-ヒドロキシ-5-メチルピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 5-ジメチルピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 6-ジメチルピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルピリミジン、2-ヒドロキシ-4-メトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-5-メトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 5-ジメトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 6-ジメトキシピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 5-ジメトキシピリミジン、4-ヒドロキシ

ー2, 6-ジメトキシピリミジンなどのピリミジン化合物類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2, 6-ジメチルピリジン等のピリジン化合物類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、ビス(2-ヒドロキシエチル)イミノトリス(ヒドロキシメチル)メタンなどの炭素数1以上4以下のヒドロキシアルキル基で置換されたアミン類、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノールなどのアミノフェノール類などがあげられる。有機塩基としては、ピリミジン類、ピリジン類またはヒドロキシ基をもつアミン類が好ましく、特にヒドロキシ基をもつアミン類が好ましい。これらは単独で用いても2種以上を混合使用してもよい。本発明のフォトレジスト組成物における有機塩基の含有量は、光酸発生剤の含有量に対して、0.1~100モル%が好ましく、さらに好ましくは、1~50モル%である。0.1モル%より少ない場合は解像性が低く、100モル%よりも多い場合は、低感度になる傾向にある。

【0391】

また、本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物において、含フッ素重合体を用いてネガ型レジスト組成物とする場合、前記のように必要に応じて架橋剤を用いてもよい。

【0392】

使用する架橋剤としては特に制限なく、従来ネガ型レジストの架橋剤として慣用されているもののなかから任意に選択して用いることができる。

【0393】

たとえば、N-メチロール化メラミン、N-アルコキシメチロール化メラミン化合物、尿素化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物などが好ましい具体例である。

【0394】

これらは単独で用いてもよいし、2種以上組合せて用いてもよい。なかでも該メラミン樹脂と尿素樹脂を組合せて用いるのが有利である。

【0395】

本発明のフォトレジスト(特にネガ型)組成物における、架橋剤の含有割合は、

含フッ素重合体 100 重量部に対して 3～70 重量部、好ましくは 5～50 重量部、さらに好ましくは 10～40 重量部の範囲で選ばれるのがよい。3 重量部未満ではレジストパターンが形成されにくいし、70 重量部をこえると光透過性が低下し、解像度が低下しやすくなったり現像性が低下するため好ましくない。

【0396】

本発明のフォトレジスト組成物は必要に応じてさらに溶解抑制剤、増感剤、染料、接着性改良剤、保水剤などこの分野で慣用されている各種の添加剤を含有することもできる。化学増幅型レジストで酸を発生させるためには、水の存在が必要となるが、ポリプロピレングリコールなどの保水剤を少量存在させることにより、酸を効果的に発生させることができる。

【0397】

これら添加剤を用いる場合、それらの量は合計で組成物中の全固型分重量に対して 20 重量%程度までである。

【0398】

本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物において、溶剤 (C) は、含フッ素重合体、光酸発生剤 (B)、および前述の例示の種々の添加剤を溶解し得るものであり、良好な塗装性 (表面平滑性、膜厚の均一性など) を得られるものであれば特に限定されず用いることができる。

【0399】

好ましい溶剤 (C) としては、たとえばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶媒、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチルなどのエステル系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエー

テルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどのプロピレングリコール系溶媒、2-ヘキサノン、シクロヘキサノン、メチルアミノケトン、2-ヘプタノンなどのケトン系溶媒、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、クロロトルエンなどの芳香族炭化水素類あるいはこれらの2種以上の混合溶媒などがあげられる。

【0400】

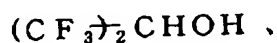
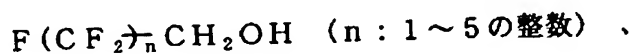
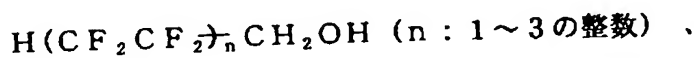
またさらに、含フッ素重合体の溶解性を向上させるために、必要に応じてフッ素系の溶剤を用いてもよい。

【0401】

たとえば $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ (HCF C-141b)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ / $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ 混合物 (HCF C-225)、パーフルオロヘキサン、パーフルオロ (2-ブチルテトラヒドロフラン)、メトキシノナフルオロブタン、1, 3-ビストリフルオロメチルベンゼンなどのほか、

【0402】

【化117】



【0403】

などのフッ素系アルコール類、ベンゾトリフルオライド、パーフルオロベンゼン、パーフルオロ (トリブチルアミン)、 $\text{CClCF}_2\text{CFClCF}_2\text{CFCl}_2$ などがあげられる。

【0404】

これらフッ素系溶剤も単独でも、またフッ素系溶剤同士、非フッ素系とフッ素系の2種以上を混合溶媒として用いてもよい。

【0405】

これらの溶剤 (C) の量は、溶解させる固形分の種類や塗布する基材、目標の

膜厚、などによって選択されるが、塗布のし易さという観点から、レジスト組成物の全固形分濃度が0.5～70重量%、好ましくは1～50重量%、特に5～30重量%となるように使用するのが好ましい。

【0406】

本発明の化学増幅型レジスト組成物の使用方法としては従来のフォトリソ技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行なうには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、該レジスト組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに縮小投影露光装置などにより、紫外線、deep-UV、エキシマレーザー光、X線を所望のマスクパターンを介して照射するか、あるいは電子線により描画し、加熱する。ついでこれを現像液、たとえば1～10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

【0407】

なかでも本発明の化学増幅型レジスト組成物を用いることによって、真空紫外領域においても透明性の高いレジスト被膜（感光層）を形成できることが見出されている。それによって特に今後0.1 μm のテクノロジーノードを目指して開発中のF₂レーザー（157 nm波長）を用いたフォトリソグラフィープロセスに好ましく利用できるものである。

【0408】

【実施例】

つぎに本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

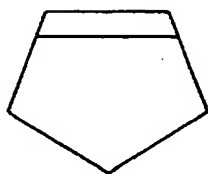
【0409】

実施例1（シクロペンテンとテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成）

100 mLのオートクレーブにシクロペンテン：

【0410】

【化118】



【0411】

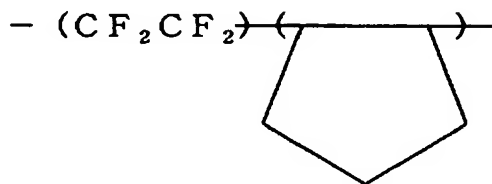
3. 4 g、HCF₃-141bの40ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.3gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)10.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.78MPaG(8.0kgf/cm²G)から0.75MPaG(7.7kgf/cm²G)まで低下した。

【0412】

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体1.5gを得た。¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR分析の結果より、構造は次式：

【0413】

【化119】



【0414】

で示されるものであった。

【0415】

この共重合体の組成比は、元素分析により、TFE/シクロペンテンが50/50モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は5700であった。

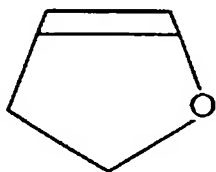
【0416】

実施例 2 (2, 3-ジヒドロフランとテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成)

シクロペンテンに変わって 2, 3-ジヒドロフラン:

【0417】

【化120】



【0418】

の 3. 5 g を用いた以外は実施例 1 と同様に反応を行なった。

【0419】

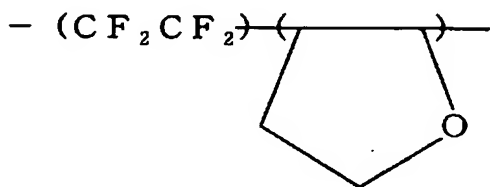
反応の進行と共にゲージ圧は反応前の 0.78 MPa G (8.0 kgf/cm²G) から 0.75 MPa G (7.7 kgf/cm²G) まで低下した。

【0420】

未反応モノマーを放出したのち、実施例 1 と同様にポリマーを単離し、共重合体 2.1 g を得た。¹H-NMR および ¹⁹F-NMR 分析の結果より、構造は次式:

【0421】

【化121】



【0422】

で示されるものであった。

【0423】

この共重合体の組成比は、元素分析により TFE/2, 3ジヒドロフランが 5

0/50モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は17000であった。

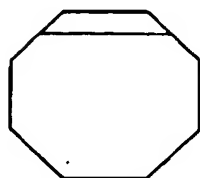
【0424】

実施例3 (シクロオクテンとテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成)

100mLのオートクレーブにシクロオクテン:

【0425】

【化122】



【0426】

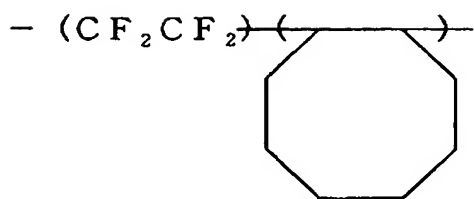
の2.8g、HCFCl₃の40ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.4gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)10.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.88MPaG(9.0kgf/cm²G)から0.84MPaG(8.6kgf/cm²G)まで低下した。

【0427】

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しメタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体2.7gを得た。¹H-NMR分析により、構造は次式:

【0428】

【化123】



【0429】

で示されるものであった。

【0430】

この共重合体の組成比は、元素分析の結果より、TFE/シクロオクテンが52/48モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は9900であった。

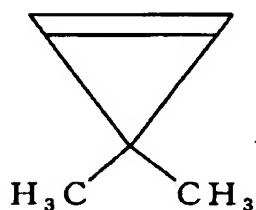
【0431】

実施例4 (3, 3'-ジメチルシクロプロペンとテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成)

300mLのオートクレーブに3, 3'-ジメチルシクロプロペン:

【0432】

【化124】



【0433】

4. 0g、HCFCl-141bの140ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.8gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)23.5gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.80MPa

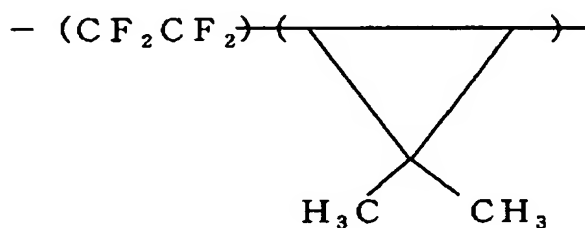
G (8.2 kgf/cm²G) から 0.65 MPa G (6.6 kgf/cm²G) まで低下した。

【0434】

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しメタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体 1.7 g を得た。¹H-NMR 分析により、構造は次式：

【0435】

【化125】



【0436】

で示されるものであった。

【0437】

この共重合体の組成比は、元素分析の結果より、TFE/3, 3'-ジメチルシクロプロペンが 61/39 モル% の共重合体であった。

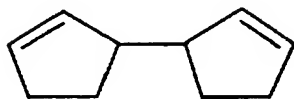
【0438】

実施例 5 (ジシクロペンテンとテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成)

100 mL のオートクレーブにジシクロペンテン：

【0439】

【化126】



【0440】

の 3.4 g、HCFC-141b の 40 mL、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート (TCP) 0.4 g を入れ、ドライアイ

ス／メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン (TFE) 10.0 g を仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.90 MPa G (9.2 kgf/cm²G) から0.88 MPa G (9.0 kgf/cm²G) まで低下した。

【0441】

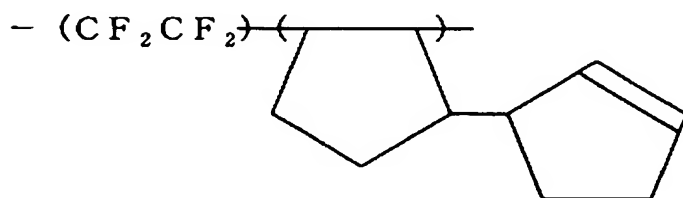
未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しメタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体1.0 g を得た。

【0442】

¹H-NMR分析により下記構造の重合体であることを確認し、またIR分析により炭素-炭素二重結合の吸収が観測された。

【0443】

【化127】



【0444】

この共重合体の組成比は、元素分析の結果より、TFE／ジシクロペンテンが51／49モル%の共重合体であった。またIR分析により炭素-炭素二重結合の吸収が観測された。GPC分析により数平均分子量は3800であった。

【0445】

実施例6 (2,3-ジヒドロフランとテトラフルオロエチレンとtert-ブチル-αフルオロアクリレートとの共重合体の合成)

500 mL のオートクレープに2,3-ジヒドロフラン7.0 g、tert-ブチル-αフルオロアクリレート5.8 g、HCFC-141bを40 ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP

) 0.8 g を入れ、ドライアイス／メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン (TFE) 40.0 g を仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.88 MPa G (9.0 kgf/cm²G) から0.86 MPa G (8.8 kgf/cm²G) まで低下した。

【0446】

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体11.2 g を得た。

【0447】

この共重合体の組成比は、¹H-NMR および¹⁹F-NMR 分析の結果より、TFE／2,3-ジヒドロフラン／tert-ブチル-αフルオロアクリレートが23／33／44モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は18000であった。

【0448】

実施例7 (シクロペンテンとテトラフルオロエチレンとtert-ブチル-αフルオロアクリレートとの共重合体の合成)

100 mL のオートクレーブにシクロペンテン3.4 g、tert-ブチル-αフルオロアクリレート1.5 g、HCFC-141bの40 ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.3 g を入れ、ドライアイス／メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン (TFE) 10.0 g を仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.78 MPa G (8.0 kgf/cm²G) から0.77 MPa G (7.9 kgf/cm²G) まで低下した。

【0449】

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体2.2 g を得た。

【0450】

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMR および ^{19}F -NMR 分析の結果より、TFE/シクロペンテン/*tert*-ブチル- α フルオロアクリレートが 15.1/39.3/45.6 モル%の共重合体であった。GPC 分析により数平均分子量は 12000 であった。

【0451】

実施例 8 (シクロペンテンとテトラフルオロエチレンと *tert*-ブチル- α フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

シクロペンテン 1.7 g、*tert*-ブチル- α フルオロアクリレート 1.5 g、を用いた以外は実施例 7 と同様に反応を行なった。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の 0.78 MPa G (8.0 kgf/cm²G) から 0.74 MPa G (7.6 kgf/cm²G) まで低下した。

【0452】

未反応モノマーを放出したのち、実施例 7 と同様にポリマーを単離し、共重合体 1.7 g を得た。

【0453】

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMR および ^{19}F -NMR 分析の結果より、TFE/シクロペンテン/*tert*-ブチル- α フルオロアクリレートが 26.7/34.1/39.2 モル%の共重合体であった。GPC 分析により数平均分子量は 14000 であった。

【0454】

実施例 9 (シクロペンテンとテトラフルオロエチレンと *tert*-ブチル- α フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

シクロペンテン 3.4 g、*tert*-ブチル- α フルオロアクリレート 4.5 g、を用いた以外は実施例 7 と同様に反応を行なった。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の 0.78 MPa G (8.0 kgf/cm²G) から 0.75 MPa G (7.7 kgf/cm²G) まで低下した。

【0455】

未反応モノマーを放出したのち、実施例 7 と同様にポリマーを単離し、共重合

体 3.5 g を得た。

【0456】

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMR および ^{19}F -NMR 分析の結果より、TFE/シクロペンテン/*tert*-ブチル- α -フルオロアクリレートが 6.6/51.9/41.5 モル% の共重合体であった。GPC 分析により数平均分子量は 21000 であった。

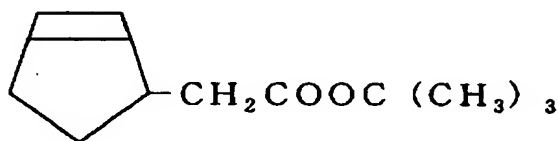
【0457】

実施例 10 (2-シクロペンテン-1-*tert*-ブチルアセテートとテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成)

100 mL のオートクレーブに 2-シクロペンテン-1-*tert*-ブチルアセテート:

【0458】

【化 128】



【0459】

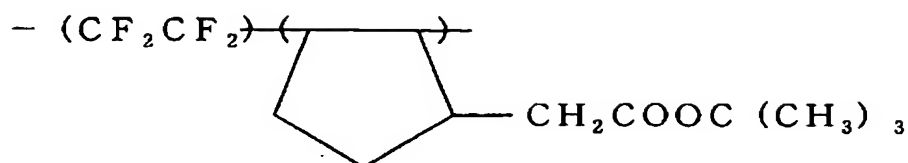
4.6 g、HCFCl₃ の 40 mL、ビス (4-*tert*-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (TCP) 0.5 g を入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン (TFE) 10.0 g を仕込み、40℃ にて 18 時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の 0.98 MPa G (10.0 kgf/cm²G) から 0.96 MPa G (9.8 kgf/cm²G) まで低下した。

【0460】

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体 1.0 g を得た。構造は ^1H -NMR 分析により、次式:

【0461】

【化129】



【0462】

で示されるものであった。

【0463】

この共重合体の組成比は、元素分析の結果より、TFE/2-シクロペンテン-1-tert-ブチルアセテートが50/50モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は1800であった。

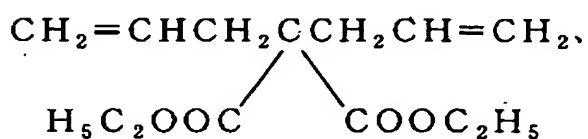
【0464】

実施例11 (ジアリルマロネートエチルエステルとテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成)

100mLのオートクレーブにジアリルマロネートエチルエステル:

【0465】

【化130】



【0466】

9.6g、HCF₃CF₂を40ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.18gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)8.0gを仕込み、40℃にて20時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.78MPaG(8.0kgf/cm²G)から0.64MPaG(6.5kgf/cm²G)まで

低下した。

【0467】

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出し濃縮後ヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体 12.0 g を得た。

【0468】

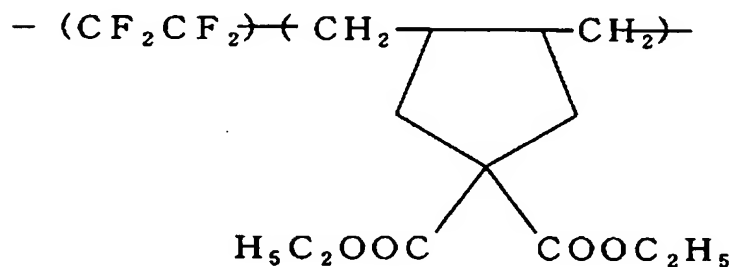
この共重合体の組成比は、元素分析の結果より TFE/ジアリルマロネートエチルエステルが 52/48 モル% の共重合体であった。GPC 分析により数平均分子量は 11000 であった。

【0469】

IR 分析、 ^1H -NMR 分析によりジアリルマロネートエチルエステルモノマーに見られる $\text{C}=\text{C}$ 二重結合のピークの消失が確認された。また、 ^{13}C -NMR、DEPT 分析により共重合体中のジアリルマロネートエチルエステル単位は、次式で示されるように 5 員環であることが確認された。

【0470】

【化 131】



【0471】

この共重合体はアセトン、THF、DMF、HFC-225 などの溶剤に対して均一に溶解した。

【0472】

実施例 12 (−C(CF₃)₂OH 基を有するシクロペンテンの合成)

吹き込み管を備えた 500 ml ガラス製 4 ヅ口フラスコにシクロペンタジエン 100 g を入れ、窒素雰囲気下、ドライアイス−アセトンバスで冷やしながら攪

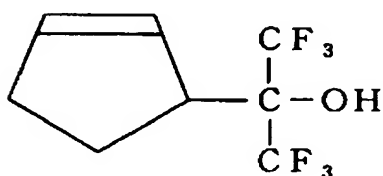
拌した。液温 0°C 以下でガス導入管から HCl ガスをゆっくりと導入した。時々フラスコを切り離して重さを計り、理論量の90%まで HCl ガスを導入し、3-クロロシクロペンテンを合成した。これは単離せずに次の反応に用いた。

【0473】

吹き込み管、ドライアイスコンデンサー、滴下ロートを備えた1Lガラス製4ツ口フラスコにマグネシウム24gを入れ、真空下、加熱乾燥した。ここに THF 200mlを仕込みこれを氷浴により冷却した。液温が 10 から 15°C の状態に滴下管から先に合成した3-クロロシクロペンテン31gを THF 150mlに混合した溶液をゆっくりと滴下した。滴下終了後、ガス導入管からヘキサフルオロアセトンを液温が 20°C を上回らないようにゆっくりと導入した。発熱が見られなくなるまでヘキサフルオロアセトンを導入し、導入終了後もさらに室温で3時間攪拌した。反応混合物を500mlの1N塩酸中に放ち、有機層を分液、水洗、乾燥、濃縮後蒸留することによって式：

【0474】

【化132】



【0475】

で示される含フッ素アルコールを56.0g得た。沸点 $62\sim 64^{\circ}\text{C}/45\text{mmHg}$ 。 ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、IR分析により、上記単量体を同定し、確認した。

【0476】

実施例13 (テトラフルオロエチレン／ $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 基含有シクロペンテンの共重合体の合成)

100mLのオートクレーブに実施例12で得た $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 基含有シクロペンテンの5.5g、 HCCF_2 -141bの40ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.7gを入れ

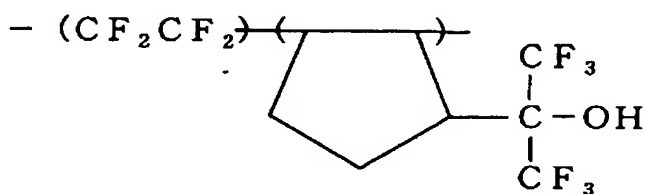
、ドライアイス／メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン (TFE) 10.0 g を仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.88 MPa G (9.0 kgf/cm²G) から0.85 MPa G (8.7 kgf/cm²G) まで低下した。

【0477】

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、次式で示される構造を有する共重合体1.2 g を得た。

【0478】

【化133】



【0479】

この共重合体の組成比は、¹H-NMR および ¹⁹F-NMR 分析の結果より、TFE／-C(CF₃)₂OH 基含有シクロペンテンが50／50モル%の共重合体であった。

【0480】

実施例14 (157 nm波長での透明性の測定)

(1) 塗布用組成物の作製

実施例1～3、6～10および13で製造した各種含フッ素重合体を酢酸ブチルに3%濃度となるように溶解して塗布用組成物を調製した。

【0481】

(2) コーティング

①透明性測定用基材 (MgF₂) への塗布

MgF₂の基板の上に、各塗布用組成物をスピンコーターを用い、室温で1000回転の条件でコートした。塗布後100℃で15分間焼成し、透明な被膜を作

製した。

【0482】

②膜厚測定

MgF₂基板に代えてシリコンウエハーを用いた以外は上記と同じ条件でそれぞれの塗布用組成物を用いてシリコンウエハー上に被膜を形成した。

【0483】

AFM装置（セイコー電子（株）SPI3800）にて被膜の厚さを測定した。結果を表1に示す。

【0484】

（3）真空紫外領域の透明性測定

①測定装置

- ・ 瀬谷一波岡型分光装置（高エネルギー研究機構：BL-7B）
 - ・ スリット 7/8-7/8
 - ・ 検出器 PMT
 - ・ グレーティング（GII：ブレード波長160nm、1200本/mm）
- 光学系は、H. NambaらのRev. Sci. Instrum., 60（7）、1917（1989）を参照。

【0485】

②透過スペクトルの測定

各塗布用組成物から（2）①の方法で得たMgF₂基板上に形成した被膜の200～100nmの透過スペクトルを上記の装置を用いて測定した。

【0486】

157nmにおける透過率と被膜の膜厚から分子吸光度係数を算出し、表1に示す。

【0487】

実施例15（耐エッチング性の評価）

実施例1～3、6～10、および13で製造した含フッ素重合体の10%酢酸ブチル溶液を調製し、Si基板上にスピコートで膜厚が200nmになるように塗布した。120℃で2分間プリベークした後、干渉膜厚計で膜厚を測定し

た。その後、ICP（誘導結合プラズマ）エッチング装置のチャンバー内に入れ、エッチングを行なった。エッチングガス（Ar/N₂/C₄F₈混合ガス）の圧力は1.33Pa（10ミリトル）、プラ砂条件は上部電極が13.56MHz、900Wで、下部電極が400kHz、100Wで行なった。エッチング時間は60秒間で行なった。

【0488】

エッチング後の膜厚を干渉膜厚計で測定し、エッチングレートを算出した。参照としてArFレーザー用リソグラフィに用いられるレジスト（東京応化（株）製TArF-6a-63）を用いて同様にエッチングレートを求めて、それとのエッチングレートの比較で表わした。つまり、各数値は参照ポリマー（上記ArFレーザー用レジスト）のエッチングレートを1として、比率で示した。結果を表1に示す。

【0489】

実施例16（現像液に対する溶解性の評価）

（1）保護基の脱離反応

実施例6～10、13の含フッ素重合体を用いて、ジクロロメタン溶媒を用い、トリフルオロ酢酸と反応させることにより、含フッ素重合体に含まれる各種保護基を脱離させた。

【0490】

85%以上脱保護し、COOH基へ変換されたことを¹H-NMRおよびIR分析により確認した。

【0491】

（2）コーティング

実施例6～10、13で得た含フッ素重合体と、上記で得た脱保護後の含フッ素重合体の10%酢酸ブチル溶液を調製し、Si基板状に膜厚200nmとなるようにスピンコーターで塗布し、乾燥させた。

【0492】

（3）溶解性の確認

乾燥後のSi基板を2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド

水溶液に 60 秒間浸漬した。その後基板ごと取りだし、室温にて乾燥後、残膜の有無を目視で確認した。

【0493】

膜が残らないものを溶解性が○とする。結果を表 1 に示す。

【0494】

実施例 17

(1) 塗布用組成物の調製

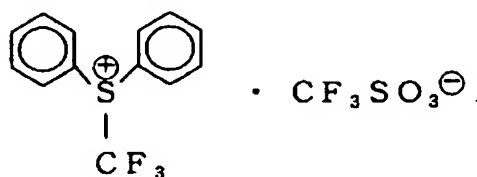
実施例 6～10、13 で製造した含フッ素重合体と該重合体に対して 5 重量%の光酸発生剤 (B) を溶剤 (C) として酢酸ブチルに溶解させ重合体濃度 5 重量%に希釈した。

【0495】

なお光酸発生剤として S- (トリフルオロメチル) -ジベンゾチオフェニウム
トリフルオロメタンスルホネート

【0496】

【化 134】



【0497】

を用いた。

【0498】

(2) コーティング

Si 基板状に膜厚 200 nm となるようにスピンコーターで塗布し、乾燥させた。

【0499】

(3) 真空紫外領域の透明性の測定

実施例 14 と同様にして行なった。157 nm における分子吸光度係数を表 1 に示す。

【0500】

【表1】

表 1

含フッ素 重合体	実施例14 157nmでの吸光度係数 (μm^{-1})	実施例15 エッチングレート (対ArFレジスト)	実施例16		実施例17 157nmでの吸光度係数 (μm^{-1})
			現像液に対する溶解性 脱保護前	脱保護後	
実施例1	0.9	0.8	—	—	—
実施例2	1.0	0.9	—	—	—
実施例3	1.1	0.9	—	—	—
実施例6	3.5	1.05	×	○	3.7
実施例7	3.6	1.2	×	○	3.9
実施例8	3.7	1.1	×	○	3.9
実施例9	4.1	1.5	×	○	4.4
実施例10	3.2	0.9	×	○	3.4
実施例13	0.7	1.0	○	—	1.0

【0501】

実験例1 (OH基含有含フッ素エチレン性単量体のpKaと ΔH の関係)(1) 各種OH基含有含フッ素エチレン性単量体の ΔH の算出

表2に示す各種OH基含有含フッ素エチレン性単量体について、長鎖のものは同表に示したモデル構造について分子軌道法計算を上記MOPAC97, AM1法により行い、酸解離前の生成エンタルピー: H (M-OH)、酸解離後の生成エンタルピー: H (M-O⁻) を計算した。次に水素イオンの生成エンタルピーを定数として200 kJ/molを用い、数式3:

$$\Delta H = H(M-O^-) + 200 - H(M-OH) \quad (\text{数式3})$$

に各生成エンタルピーを代入して ΔH (kJ/mol) を求めた。結果を表2に示す。

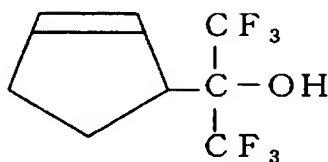
【0502】

(2) (各種OH基含有含フッ素化合物のpKaの測定)

-C(CF₃)₂OH基含有シクロペンテン誘導体のpKa測定

【0503】

【化135】



【0504】

水/アセトン(10/15ml)混合溶液に上記シクロペンテン誘導体を0.4045g入れ、室温下に攪拌した。均一溶液であることを確認した後、約0.2モル/リットルのNaOH溶液で滴定を行った。滴定曲線は、0.15mlずつNaOH溶液を滴下し、そのときのpHを記録して得た。滴定曲線の変曲点(滴定曲線の微分値=d pH/d mlの最大値)から等量点を決定した。この場合、等量点は8.0mlであった。この半分の値、4.0mlでのpHを滴定曲線から読み取ると、11.12であった。あらかじめブランクで測定した、水/アセトン溶液と水溶液の滴定曲線から、4.0ml滴下時の液間電位差に由来するpH差は1.50であった。よって、11.12-1.50=9.62から、このノルボルネン誘導体のpKaは9.62となった。

【0505】

同様の操作で、0.8104 g のシクロペンテン誘導体を滴定した場合、等量点は 16.4 ml、1/2 等量点は 8.4 ml となり、1/2 等量点での pH = 11.14 となった。8.4 ml での両溶液間の pH 差は 1.19 となり、 $11.14 - 1.19 = 9.95$ から、シクロペンテン誘導体の pKa は 9.95 となった。

【0506】

同様の操作で、0.9812 g のシクロペンテン誘導体を滴定した場合、等量点は 18.95 ml、1/2 等量点は 9.48 ml となり、1/2 等量点での pH = 11.14 となった。9.48 ml での両溶液間の pH 差は 1.17 となり、 $11.03 - 1.17 = 9.86$ から、シクロペンテン誘導体の pKa は 9.86 となった。

【0507】

この 3 回の試行から、このシクロペンテン誘導体の pKa を 9.8 と決定した。

【0508】

表 2 に示す各種 OH 基含有化合物について、上記と同様な方法で pKa を測定した。結果を表 2 に示す。

【0509】

(3) ΔH と実測 pKa の関係

表 2 に示した各 OH 基含有化合物において、計算による ΔH を横軸に、実測 pKa を縦軸にそれぞれプロットしたグラフを図 1 に示す。図 1 に示すように良好な比例関係を示すことがわかった。

【0510】

また、グラフより関係式として、

$$[\text{pKa}] = 0.0442 \cdot \Delta H + 6.8613 \quad (\text{数式 4})$$


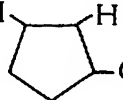

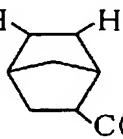

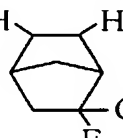
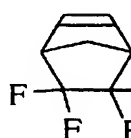
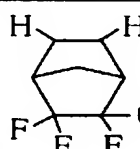
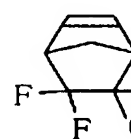
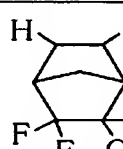
$$(R^2 = 0.9224)$$

が導かれた。

【0511】

【表 2】

表 2

OH基含有含フッ素化合物	モデル構造	(1) ΔH	(2) pK _a
 $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$	 $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$	60.5	9.8
 $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$	 $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$	59.5	10.2
 $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$	 $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$	40.4	9.0
 $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$	 $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$	29.9	8.3
 CF_3 OH	 CF_3 OH	116.3	11.5
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$	74.2	9.6
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$	13.2	7.1
$\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{OH}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$	50.4	9.3
$\text{CH}_2=\text{CF}-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$	38.7	8.0
$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCFCF}_2\text{OCFCH}_2\text{OH}$ CF_3 CF_3	$\text{HCF}_2\text{OCFCH}_2\text{OH}$ CF_3	122.3	12.6

【0512】

【発明の効果】

本発明の新規含フッ素重合体は、ノルボルネンを用いた場合と同等以上の耐ドライエッチング性を有し、また真空紫外領域の透明性においてもノルボルネンを用いた場合と比べて優れている。

【0513】

また、本発明の酸反応性の官能基が直接環に結合しており、かつ部分的にフッ素を有する新規な単環構造の不飽和化合物をフルオロオレフィンと共重合して得られる共重合体は、レジスト用としたとき、優れた耐ドライエッチング性と高い透明性を兼ね備えたものである。

【図面の簡単な説明】

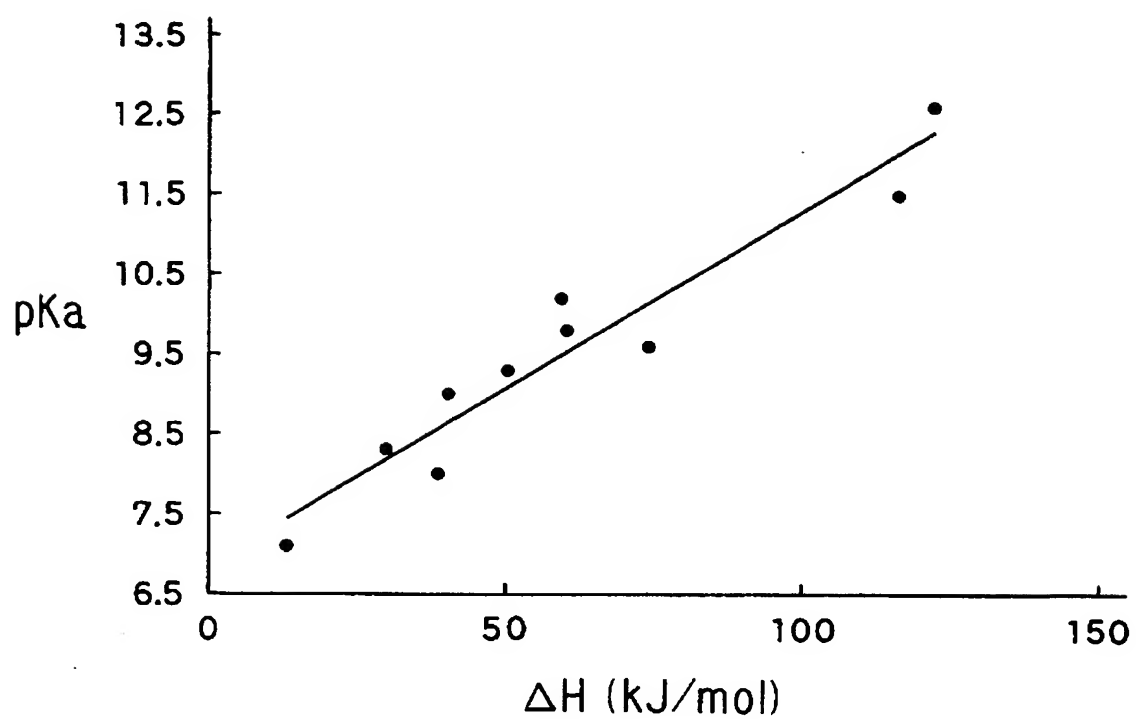
【図1】

実験例1で算出した ΔH および測定した pK_a をプロットしたグラフである。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた耐ドライエッチング性と真空紫外領域での透明性を有する含フッ素共重合体を提供する。

【解決手段】 式 (Ma) :

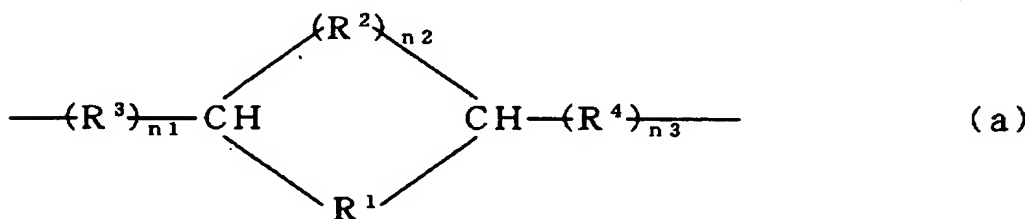


[式中、

構造単位 M1 が、炭素数 2 または 3 のエチレン性単量体であって少なくとも 1 個のフッ素原子を有する単量体に由来する構造単位、

構造単位 M2 a が、式 (a) :

【化 1】



(式中、 R^1 は炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い環を形成する炭素数が 1～8 の二価の炭化水素基、炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い環を形成する炭素数と酸素数の合計が 2～8 のエーテル結合を有する二価の炭化水素基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の炭化水素基； R^2 は環を形成する炭素数が 1～3 のアルキレン基； R^3 および R^4 は同じか異なり、いずれも環を形成する炭素数が 1 または 2 の二価のアルキレン基； $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ は同じか異なり、いずれも 0 または 1) で示される主鎖中に脂肪族単環構造を形成する少なくとも 1 種の構造単位、

構造単位 N は構造単位 M1、M2 a と共重合可能な単量体に由来する構造単位] で表されるポリマー主鎖中に脂肪族単環構造を有する重合体であって、構造単位 M1 を 1～99 モル%、構造単位 M2 a を 1～99 モル%、構造単位 N を 0～98 モル% 含む数平均分子量が 500～1000000 の含フッ素重合体。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 0 5 4 9 6 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 5 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル

氏 名

ダイキン工業株式会社